



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 49 123 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 49 123.5  
㉑ Anmeldetag: 6. 11. 97  
㉒ Offenlegungstag: 12. 5. 99

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 63/40**  
C 08 G 63/50  
C 08 G 63/20  
C 08 G 63/685  
C 08 G 63/672  
C 08 G 63/181  
C 08 G 63/54  
C 08 G 64/22  
C 09 B 67/20  
C 09 K 19/38  
C 09 D 17/00  
C 09 D 167/02

**DE 197 49 123 A 1**

// C08G 63/688, 63/199, C07C 69/76, C07D 521/00, 325/00, 227/02, 403/12, 405/12, 407/12, 493/04

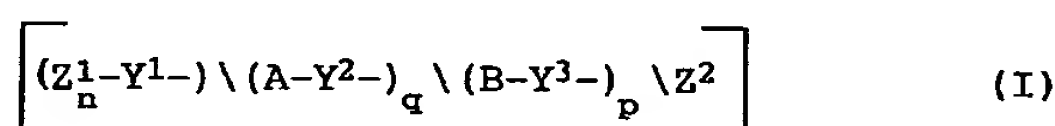
㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
㉕ Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉖ Erfinder:  
Schuhmacher, Peter, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Kricheldorf, Hans R., Prof. Dr., 22607 Hamburg, DE;  
Krawinkel, Thorsten, 22609 Hamburg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉗ Cholesterische Oligomere mit vernetzbaren Endgruppen

㉘ Die Erfindung betrifft cholesterische Oligomere der Formel I



worin

n im Mittel für einen Wert von 0 bis 1 steht,  
q im Mittel für einen Wert von 0,1 bis 2 steht,  
p im Mittel für einen Wert von 1 bis 20 steht,  
A für eine chirale Gruppe steht,  
B für eine mesogene Gruppe steht,  
Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen, wobei die q-Einheiten (A-Y<sup>2</sup>-) und die p-Einheiten (B-Y<sup>3</sup>-) in beliebiger Reihenfolge vorliegen, die q-Gruppen A gleich oder verschieden sind und die p-Gruppen B ebenfalls gleich oder verschieden sind, und  
Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel W-Q- stehen,

worin

Q für eine chemische Bindung oder ein- oder mehrfach substituierten Alkylen- oder Arylen-Spacer steht; und  
W für eine vernetzbare heterocyclische Gruppe steht, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

**DE 197 49 123 A 1**

Die Erfindung betrifft cholesterische Oligomere mit vernetzbaren Endgruppen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5 Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei  
10 der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, *Festkörperprobleme XI*, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* 52, 631 (1970)).

15 Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. Entspricht die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Grandjean-Textur. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der chiral nematischen Phase, z. B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr geändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angelon, *Makromol. Chemie* 187, 2289 (1986)). Durch Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D. J. Broer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydrosilylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylathaltigen Mesogenen mit definierten cyclischen Siloxanen und anschließender Photopolymerisation ein chiral nematisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von bis zu 50% an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F. H. Kreuzer, R. Mauerer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).

In der DE-A-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu chiral nematischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente in der Mischung ca. 94%. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

Auch zahlreiche chiral nematische Polyester, in denen die mesogenen Strukturen in die Hauptkette eingebaut sind, sind bekannt, z. B. aus S. Vilasagar, A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1980), 56 (8), 263-9; A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponratham, S. B. Clough, R. B. Blumstein, G. Maret, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* (1982), 20 (5), 877-92; E. Chiellini, G. Galli, C. Malanga, N. Spassky, *Polym. Bull.* (1983), 9 (6-7), 336-43; H. J. Park, J. I. Jin, R. W. Leng, *Polymer* (1985), 26 (9), 1301-6; J. I. Jin, E. J. Choi, K. Y. Lee, *Polym. J.* (1986), 18 (1), 99-101; J. I. Jin, S. C. Lee, S. D. Chi, J. H. Chang, *Pollimo* (1986), 10 (4), 382-8; J. I. Jin, E. J. Choi, B. W. Jo, *Pollimo* (1986), 10 (6), 635-40; J. M. G. Cowie, H. H. Wu, *Makromol. Chem.* (1988), 189 (7), 1511-16; V. V. Zuev, I. G. Denisov, S. S. Skorokhodov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* (1989), 31 (5), 1056-61; A. S. Angeloni, D. Caretti, C. Carlini, E. Chiellini, G. Galli, A. Altomare, R. Solaro, M. Laus, *Liq. Cryst.* (1986), 4 (5), 513-27; K. Fujishiro, K. W. Lenz, *Macromolecules* (1992), 25 (1), 88-95; K. Fujishiro, R. W. Lenz, *Macromolecules* (1992), 25 (1), 81-7; V. V. Zuev, I. G. Denisov, S. S. Skorokhodov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B* (1992), 34 (3), 47-54; V. V. Zuev, I. G. Denisov, S. S. Skorokhodov *Vysokomol. Soedin., Ser. B* (1989), 31 (2), 130-2.

Diese Polyester zeigen in der Regel schmale Existenzbereiche der chiral nematischen Phase und enthalten überwiegend offenkettige chirale Komponenten, die eine geringe Verdrillungsfähigkeit besitzen, so daß relativ große Anteile dieser Komponenten notwendig sind, um einen Farbeindruck zu erreichen. Dadurch ist die Auswahl der restlichen Polyesterbestandteile z. B. hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften eingeschränkt.

55 Die DE-A-19 538 700 beschreibt cholesterische Phasen bildende Polymere, die mindestens einen bifunktionellen chiralen Molekülbaustein, mindestens einen bifunktionellen achiralen oder racemischen Molekülbaustein und mindestens einen bifunktionellen Molekülbaustein, der beliebig chiral oder achiral sein kann, und der von den beiden erstgenannten Molekülbausteinen verschieden ist, enthalten. Die beschriebenen Polymere sind als Formmassengranulat zur Weiterverarbeitung, z. B. in Spritzgießverfahren, geeignet. Sie lassen sich auch zu Pigmenten für irisierende Lacke verarbeiten.

60 Die EP-A-682 092 beschreibt Lacke auf der Basis chiral nematischer, Zimtsäuregruppen enthaltender Polymere, die durch UV-Bestrahlung, nicht aber thermisch vernetzbar sind. Als Beispiele werden Polyester, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt wurden, genannt.

Aus der DE-A-44 41 651 ist ein Verfahren zur oberflächlichen Beschichtung von Substraten mit einem Beschichtungsmittel, das mindestens eine polymerisierbare, niedermolekulare flüssigkristalline Verbindung enthält, bekannt. Außerdem wird die Verwendung von insbesondere fotochemisch polymerisierbaren, niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen (Oligoestern) in Druckfarben, Tinten und Lacksystemen beschrieben.

Die WO-A-96/02 597 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Substraten mit einem Beschichtungs- bzw. Bedruckungsmittel, das ein chirales oder achirales flüssigkristallines Monomeres und eine nichtflüs-

sigkristalline chirale Verbindung enthält. Die flüssigkristallinen Monomeren sind vorzugsweise fotochemisch polymerisierbare Bisacrylate.

Die WO-A-95/29 962 beschreibt wäßrige Überzugsmittel zur Herstellung von Überzügen, deren Farbeindruck vom Betrachtungswinkel abhängig ist und die plättchenförmige Pigmente aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase enthalten. Als besonders bevorzugte Substanzen werden dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane beschrieben. 5

Aus der WO-A-95/29 961 sind Überzugsmittel mit vom Betrachtungswinkel abhängigem Farbeindruck und deren Einsatz in Basislacken für Mehrschichtlackierungen bekannt. Die Mittel enthalten plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen. Als bevorzugte Substanzen werden dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane beschrieben. 10

Die DE-A-44 18 076 beschreibt einen Effektlack bzw. eine Effektlackierung unter Verwendung von flüssigkristallinen Interferenzpigmenten. Die Interferenzpigmente bestehen aus veresterten Celluloseethern, insbesondere aus acylierter Hydroxypropylcellulose.

Aus der EP-A-724 005 ist ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, dessen Herstellung sowie Verwendung in einem Lack bekannt. Das Pigment wird durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten. Bevorzugte Substanzen sind dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane. Um das Pigment gegenüber erhöhten Temperaturen farbhaltig zu machen, wird vorgeschlagen, das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, farbneutralen Verbindung durchzuführen, die zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthält. Als bevorzugte farbneutrale Verbindungen werden Acrylate, Polyurethane, Epoxide, Siloxane, Polyester und Alkydharze genannt. 15 20

Die EP-A-686 674 und die ihr zugrunde liegende Prioritätsanmeldung DE-A-44 16 191 beschreiben Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen sowie deren Verwendung. Die beschriebenen Pigmente weisen eine plättchenförmige Struktur und eine Dicke von 7 µm auf. Sie enthalten orientierte vernetzte Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase, vorzugsweise Polyorganosiloxane. 25

Die EP-A-601 483 und die ihr zugrunde liegende Prioritätsanmeldung DE-A-42 40 743 beschreiben Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, ihre Herstellung und Verwendung. Die beschriebenen Pigmente bestehen aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase, vorzugsweise Polyorganosiloxane, sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen und Pigmenten.

Die DE-A-19 502 413 beschreibt ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farbhaltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, daß das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindungen durchgeführt wird. 30

Die DE-A-19 704 506 beschreibt flüssigkristalline chirale nematische Polyester mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid und/oder Isoidideinheiten umfassen. Die Polyester sind nicht kristallin und bilden Grandjean-Texturen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur einfrieren lassen. Sie sind daher insbesondere als Oberflächenbeschichtungsmaterialien brauchbar. 35

Aus P.M. Hergenrother, Encyclopedia of Polymers 1, 61 (1985) sind Acetylen-terminierte Präpolymere bekannt (S. 61-86) sowie Polymere, die in den Seitenketten Propargylgruppen enthalten (S. 82f). Die beschriebenen Verbindung sind thermisch vernetzbar. 40

Aus P.M. Hergenrother et al., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 3061-3067 (1994) sind Phenylacetylenylterminierte Oligo-/Polyimide bekannt, die nicht cholesterisch sind und bei hohen Temperaturen ohne Freisetzung flüchtiger Stoffe vernetzt werden können. Die beschriebenen vernetzten Polymere sollen gegenüber Thermooxidation stabiler sein als solche, die aus Acetylen-terminierten Oligomeren hergestellt wurden. 45

Die US-A-4,166,168 beschreibt nicht-cholesterische Acetylen-terminierte Polyimidester und ihre thermische Vernetzung zur Herstellung unlöslicher nichtschmelzbarer Polymere ohne Bildung von Nebenprodukten.

Wang, C.-S. und Hwang, H.-J. beschreiben in Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 34, 1493-1500 (1996) Bismaleimid enthaltende nicht-cholesterische Naphthalineinheiten und deren thermische Vernetzung. Die Vernetzungsprodukte sind thermisch stabil, weisen eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien auf und absorbieren nur wenig Feuchtigkeit. 50

Aus Hoyt, A.E. und Benicewicz, B.C., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 28, 3403-3415 sowie 3417-3427 (1990) sind nicht-cholesterische flüssigkristalline Polymere bekannt, die durch Polymerisation von mit Maleimid-, Norbornendicarbonsäureimid- und Methylnorbornendicarbonsäureimid-Gruppen terminierten Monomeren erhältlich sind. Die Maleimid-terminierten Monomere vernetzen schneller als die Methylnorbornendicarbonsäureimid-terminierten Monomere. 55

Hao, J. et al. beschreiben in Polymer, 37, 16, 3721-3727 (1996) die Synthese Maleimid-terminierter Polysiloxane durch Umsetzung von N-(4-Hydroxyphenyl)maleimid mit Dichlordimethylsilan und nachfolgende Umsetzung mit Hydroxyl-terminiertem Polysiloxan. Der Einbau der Maleimid-terminierten Polysiloxane in eine Matrix aus 4,4'-Bismaleimidodiphenylmethan (BMI) in einer Menge von etwa 20 Gew.-% führt zu einer erheblichen mechanischen Verstärkung der Matrix. 60

Aus Lin, K.-F. et al., Polymer, 37, 21 4729-4737 (1996) ist die Umsetzung von verschiedenen nicht-cholesterischen Bismaleimiden mit Allylaminen bekannt. Die Vernetzungsprodukte haben herausragende mechanische und thermische Eigenschaften.

Meador, M.A.B. et al. beschreiben in High Perform. Polym., 8, 363-379 (1996) die Auswirkungen zyklischen Erhitzens und Abkühlens von Proben eines nicht-cholesterischen Norbornenyl-terminierten Polyimidharzes (PMR-15), auf dessen Gewicht, Mikrohärte und Rissbildung. 65

Aus Barton, J.M. et al., Polymer, 33, 17, 3664-3669 (1992) sind nicht-cholesterische Aryl-Bismaleimide und Bisci-



traconimide bekannt. Es werden insbesondere die thermischen Polymerisationskinetiken dieser Verbindungen sowie die Auswirkungen der Reinheit der Monomere auf die Charakteristika der thermischen Polymerisation untersucht.

Habas, J.P. et al. beschreiben in High Perform. Polym., 8, 407-426 (1996) ein neues nicht-cholesterisches Hochtemperaturharz (IP960) als Alternative zu dem oben bereits erwähnten PMR-15. Die IP960-Präpolymere sind gleichfalls Norbornendicarbonsäureimidterminiert, unterscheiden sich von den PMR-15-Präpolymeren durch den Austausch einer Carbonylfunktion gegen eine C-OH-Gruppe. Im Gegensatz zu PMR-15 soll IP960 in trockener Pulverform lagerfähig sein.

Die US-A-5,475,133 beschreibt thermisch vernetzbare Diester, die durch 4-Propargyloxybenzoesäure- oder p-Propargyloxyphenyloxyreste terminiert sind. Einige der beispielhaft beschriebenen Diester haben flüssigkristalline Eigenschaften, die jedoch schon weit unterhalb der Vernetzungstemperatur verloren gehen. Es wird kein Beispiel für Vernetzung in der flüssigkristallinen Phase angeführt.

Die WO-A-97/00600 beschreibt polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, die eine mesogene Gruppe enthalten und mit polymerisierbaren Resten terminiert sind. Durch Polymerisation mit Verbindungen, die eine chirale Komponente enthalten, sind cholesterische Polymerisationsprodukte herstellbar, die beispielsweise zu Pigmenten zerkleinert werden können. Die beschriebenen Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, sollen sich durch günstige flüssigkristalline Phasentemperaturbereiche auszeichnen und in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendbar sein.

Die DE-A-19 631 658 beschreibt chirale nematische Polycarbonate, die durch verschiedene Arten der Polykondensation von Diolen mit Phosgen oder Diphosgen hergestellt werden. Fotoreaktive und/oder thermisch vernetzende Gruppen können in Form der entsprechenden Diolverbindungen einkondensiert werden. Zimtsäurechlorid kann als Kettenabbruchsmittel zugesetzt werden.

Die DE-A-19 504 913 beschreibt chirale nematische Polyester mit stark verdrillend wirkenden chiralen Diolkomponenten, insbesondere Dianhydrozuckern, und breiten flüssigkristallinen Phasenbereichen. Die Polymere können Zimtsäuregruppen enthalten, die über eine [2+2]-Photocycloaddition vernetzbar sind.

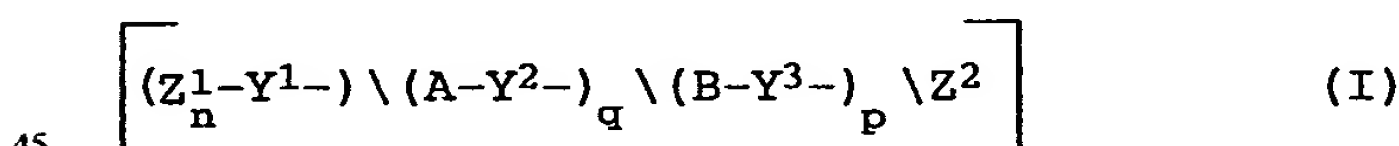
Aus der DE-A-19 717 371 sind Propargyl-terminierte, nematische oder cholesterische Oligo-/Polyester, Oligo-/Polycarbonate oder nematische oder cholesterische Gemische, die diese enthalten, bekannt. Die beschriebenen Verbindungen sind bei einer Temperatur von etwa 180 bis 340°C thermisch vernetzbar. Sie sind insbesondere als Oberflächenbeschichtungsmaterialien brauchbar.

Eines der Hauptprobleme bei der Bereitstellung nematischer oder cholesterischer Oligo-/Polyester oder Oligo-/Polycarbonate ist die Fixierung ihrer supermolekularen Ordnung, die die erwünschten optischen Eigenschaften der Oligo-/Polymere bedingt. Verschiedene Methoden zur Fixierung der supermolekularen Ordnung von Polymeren durch Vernetzung über u-Bindungen sind kürzlich publiziert worden (H.R. Kricheldorf, N. Probst, M. Gurau, M. Berghahn; Macromolecules (1995) 28, 6565; J. Stumpe, A. Ziegler, M. Berghahn, H.R. Kricheldorf; Macromolecules (1995) 28, 5306; H.R. Kricheldorf, N. Probst; High Perform. Polym. (1995) 7, 471-480). Diese Methoden umfassen die Fotovernetzung von UV-sensitiven chiralen nematischen Polymeren.

Es besteht ein erheblicher Bedarf an cholesterischen Oligomeren mit insbesondere thermisch vernetzbaren Endgruppen, deren Supermolekulare Ordnung durch die Vernetzung nicht zerstört wird und die somit in der anisotropen Phase vernetzbar sind.

Der Erfindung liegt folglich die Aufgabe zugrunde, weitere cholesterische Oligomere bereitzustellen, die in der anisotropen Phase, insbesondere thermisch, vernetzbar sind, ohne den cholesterischen Effekt aufzuheben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cholesterische Oligomere der Formel I



worin

n im Mittel für einen Wert von 0 bis 1 steht,

q im Mittel für einen Wert von 0,1 bis 2 steht,

p im Mittel für einen Wert von 1 bis 20 steht,

A für eine chirale Gruppe steht,

B für eine mesogene Gruppe steht,

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,

wobei die q-Einheiten (A-Y<sup>2</sup>-) und die p-Einheiten (B-Y<sup>3</sup>-) in beliebiger Reihenfolge vorliegen, die q-Gruppen A gleich oder verschieden sind und die p-Gruppen B ebenfalls gleich oder verschieden sind, und

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel W-Q stehen,

worin

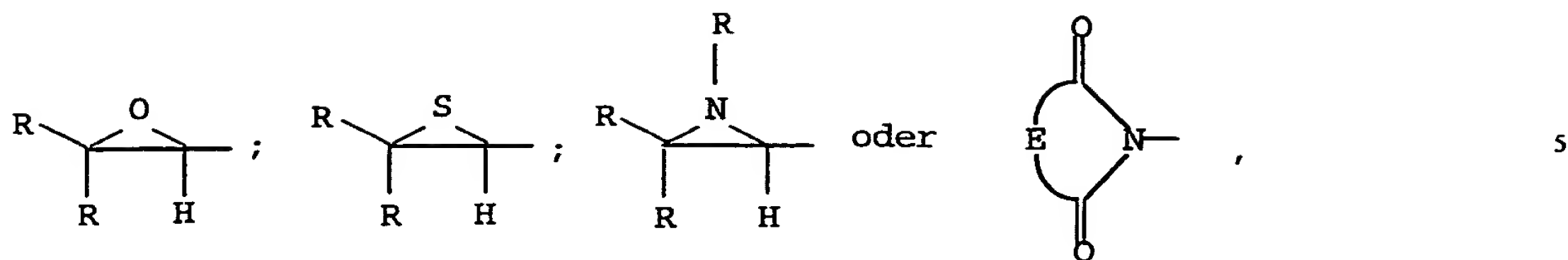
Q für eine chemische Bindung oder einen ein- oder mehrfach substituierten Alkylen- oder Arylen-Spacer steht; und

W für eine vernetzbare heterocyclische Gruppe steht.

Die erfindungsgemäßen cholesterischen Oligomere weisen einige überraschende Vorteile auf:

- Die Oligomere können ohne Zerstörung der supermolekularen Ordnung in der anisotropen Phase zu polymeren Netzwerken vernetzt werden, so daß der cholesterische Effekt dauerhaft fixiert wird.
- Die polymeren Netzwerke sind widerstandsfähig gegenüber Temperatur- und Witterungseinflüssen.
- Die zur Herstellung der Oligomere eingesetzten Ausgangsstoffe sind leicht zu synthetisieren und zu reinigen und somit wirtschaftlich gut zugänglich.

Bevorzugte cholesterische Oligomere sind solche, in denen W ausgewählt ist unter Resten der Formel



10 worin E für eine vernetzbare Alkenylen-Gruppe steht, und die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. E steht vorzugsweise für



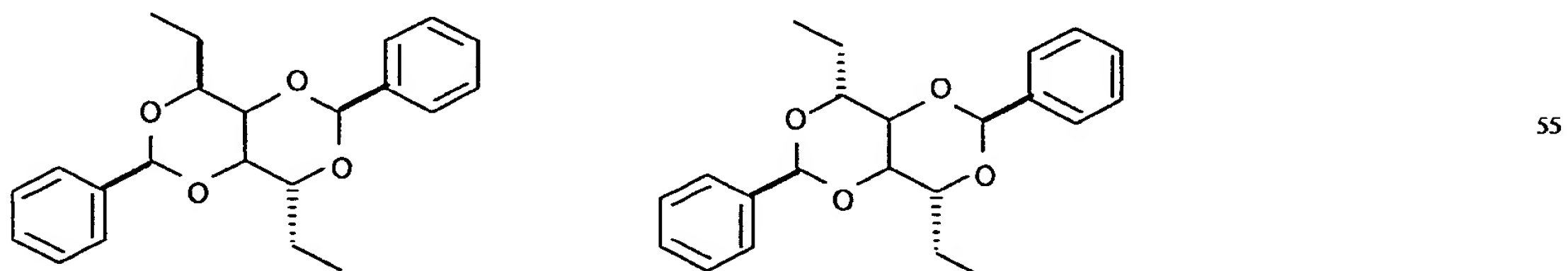
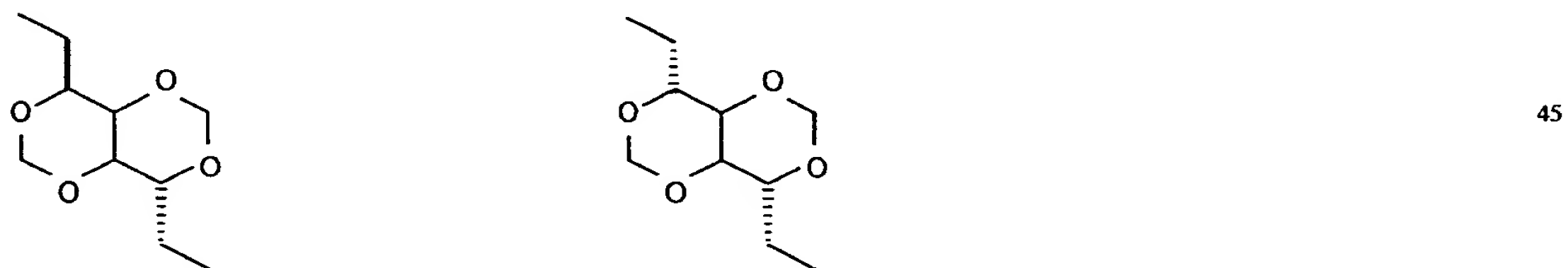
20 worin die Reste R die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Vorzugsweise sind die Gruppen A ausgewählt unter chiralen Gruppen, die sich von aliphatischen Ethern oder Thioethern; araliphatischen Ethern oder Thioethern; Aminosäuren, insbesondere L-Prolin; Prolinol; Kampfersäure oder Lithocholsäure; Harzsäuren, insbesondere Abietin- und Dehydroabietinsäure; Zuckern, insbesondere Pentosen und Hexosen; Binaphthyl- oder Biphenylderivaten oder von optisch aktiven Glykolen oder Diolen ableiten; 25

Die Gruppen B sind vorzugsweise ausgewählt unter gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, hydroxy- oder nitrosubstituierten, linear aliphatischen, isocycloaliphatischen, heterocycloaliphatischen, isoaromatischen oder heteroaromatischen Gruppen oder unter Verbindungen, die 2 bis 4 solcher Gruppen, verknüpft durch chemische Bindungen oder über Brückenglieder, wie Sauerstoff, Schwefel, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-N(R)- oder -N(R)-CO- enthalten. 30

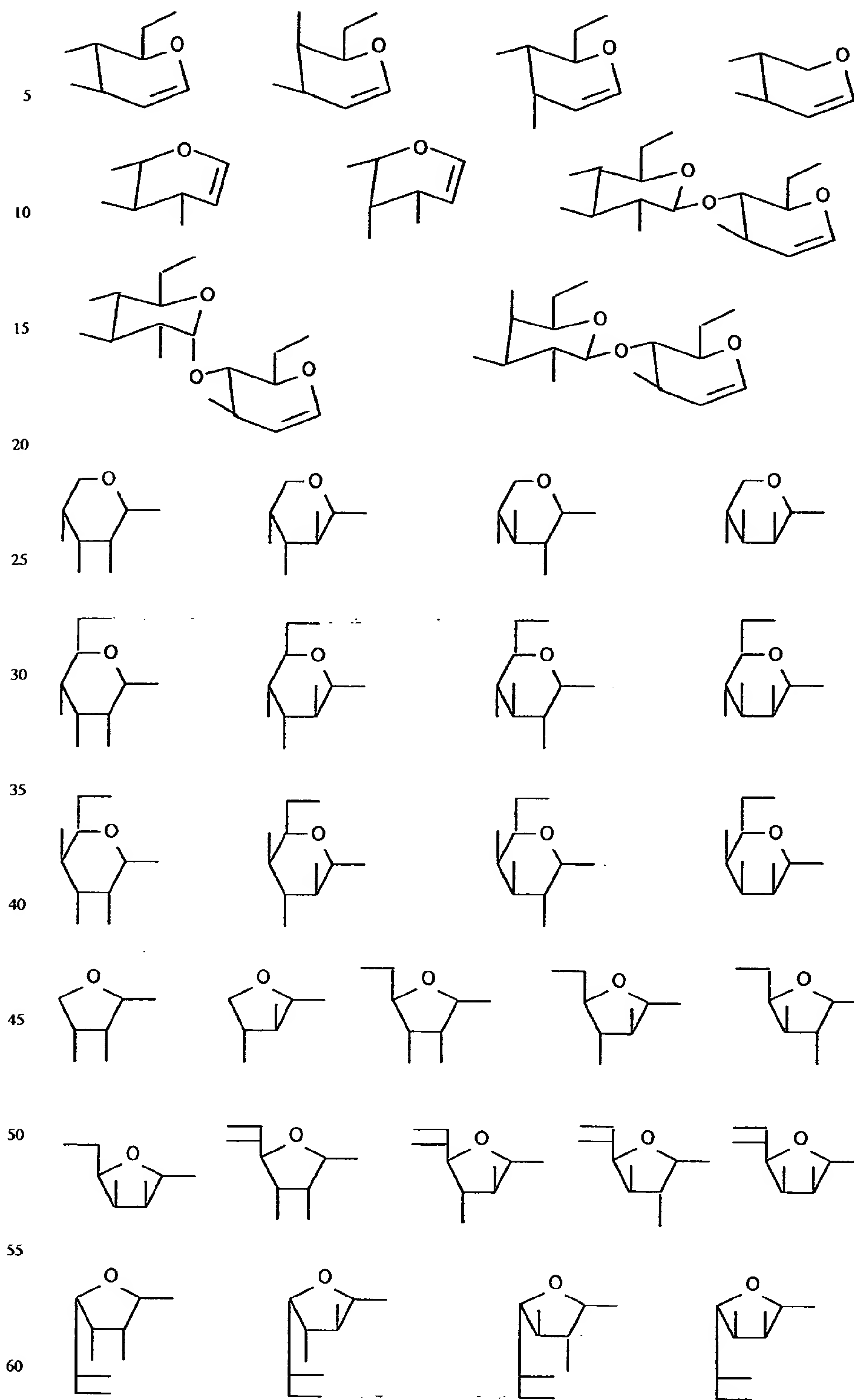
Q steht vorzugsweise für eine chemische Bindung oder einen gegebenenfalls mit einem oder mehreren unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro ausgewählten Gruppen substituierten Arylenrest, insbesondere einen Phenyl- oder Naphthylrest.

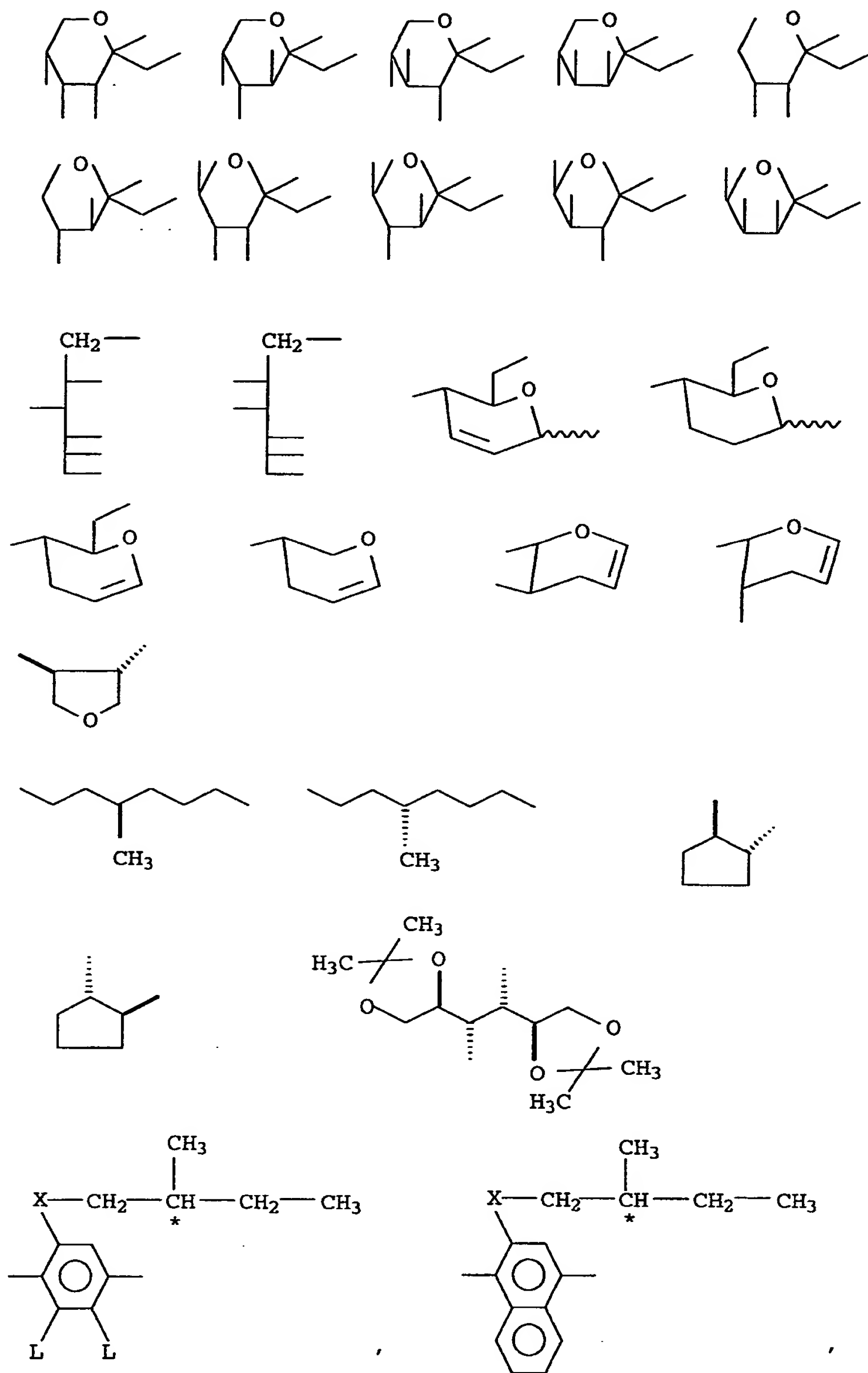
Besonders bevorzugt sind die Gruppen A unabhängig voneinander ausgewählt unter Gruppen der Formel 35

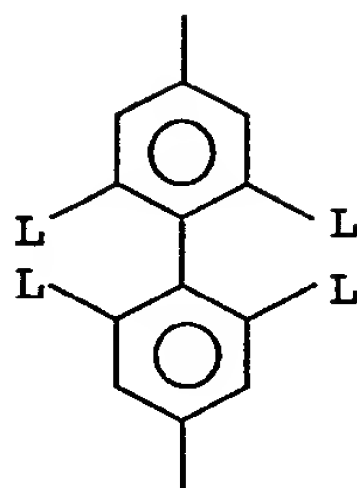
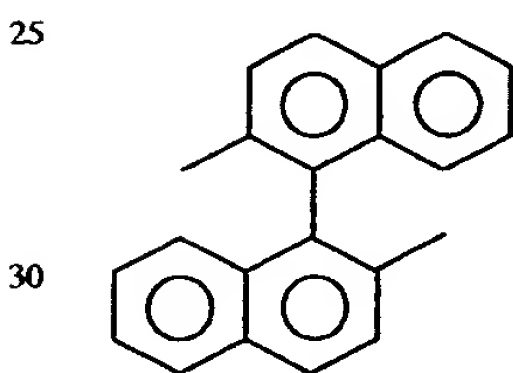
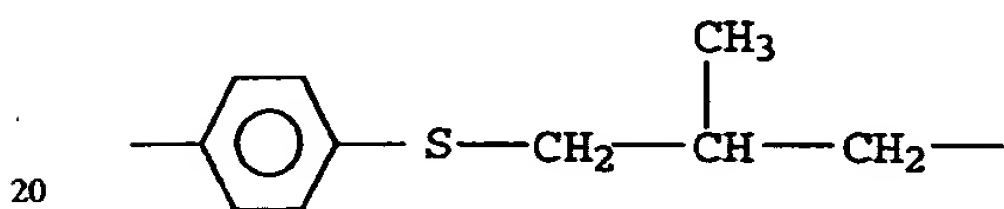
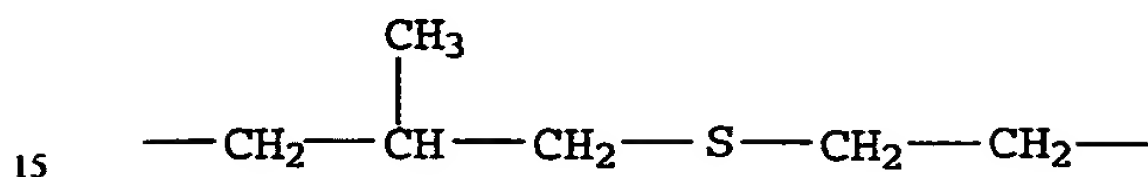
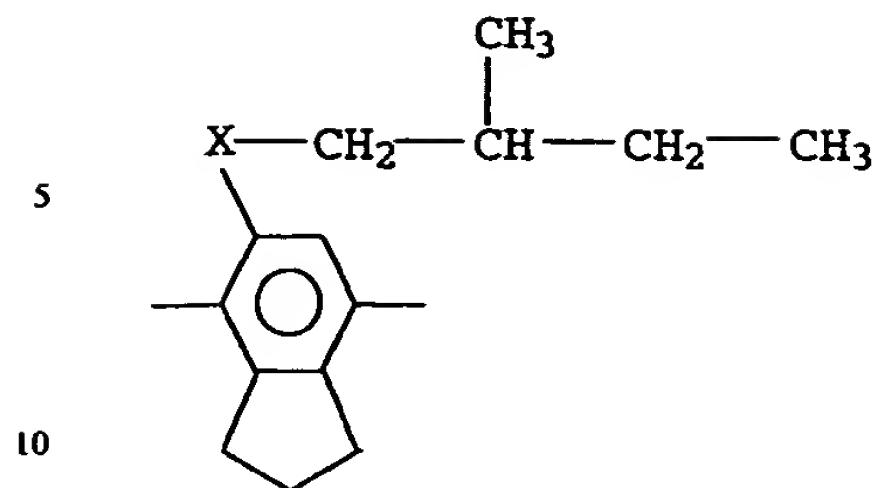


60

65







35 wobei in den obigen Formeln

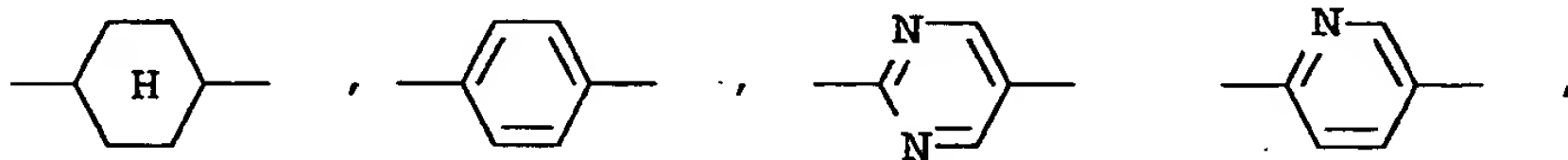
L für H, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Wasserstoff bedeutet und

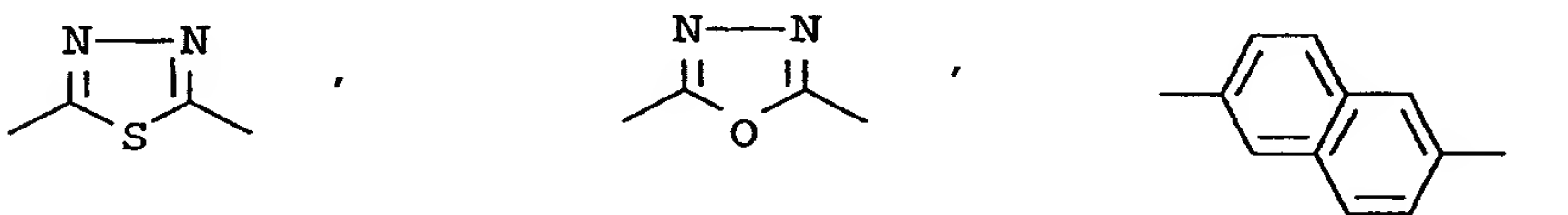
X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht.

Besonders bevorzugt sind die Gruppen B unabhängig voneinander ausgewählt unter Gruppen der Formel

40



45



50

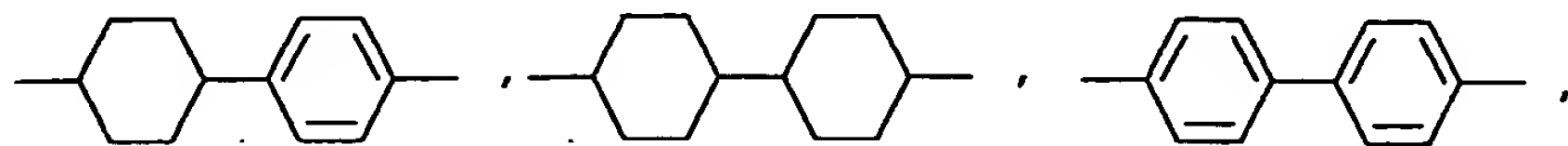


55

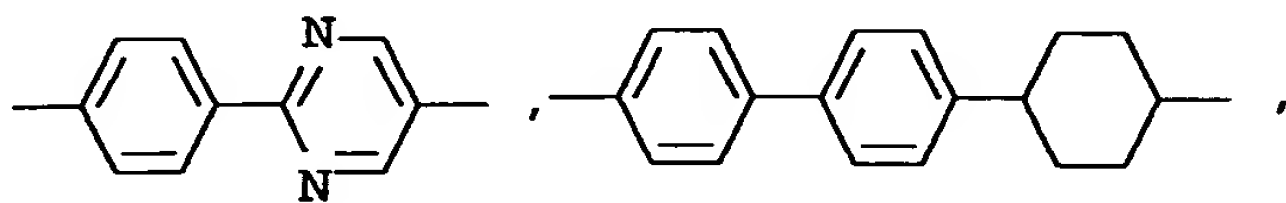
60

65

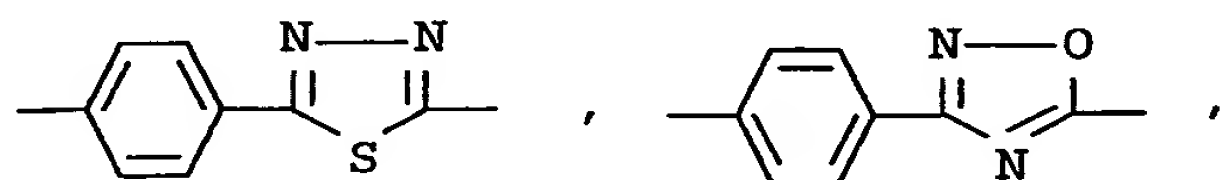




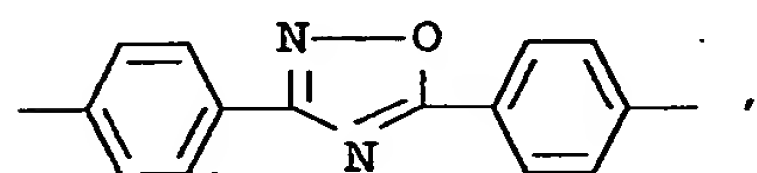
5



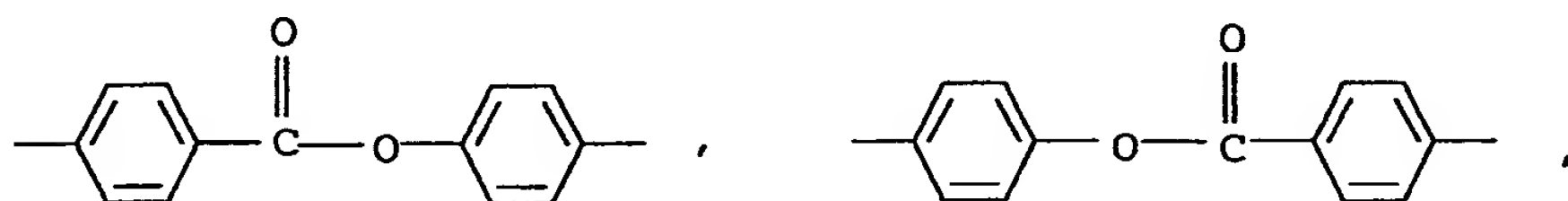
10



15

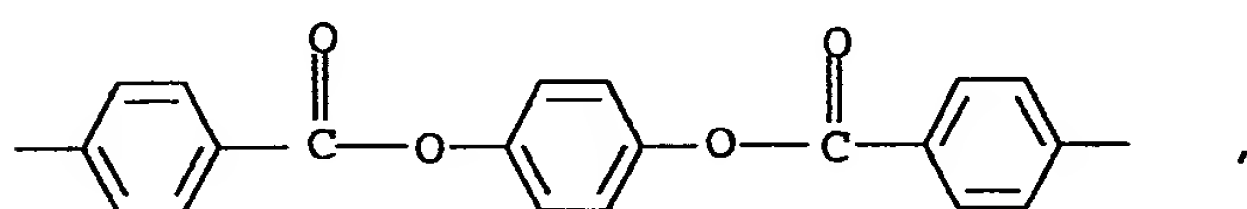


20

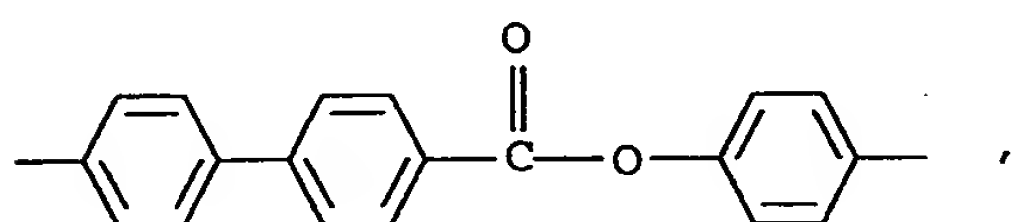


25

30



35



40

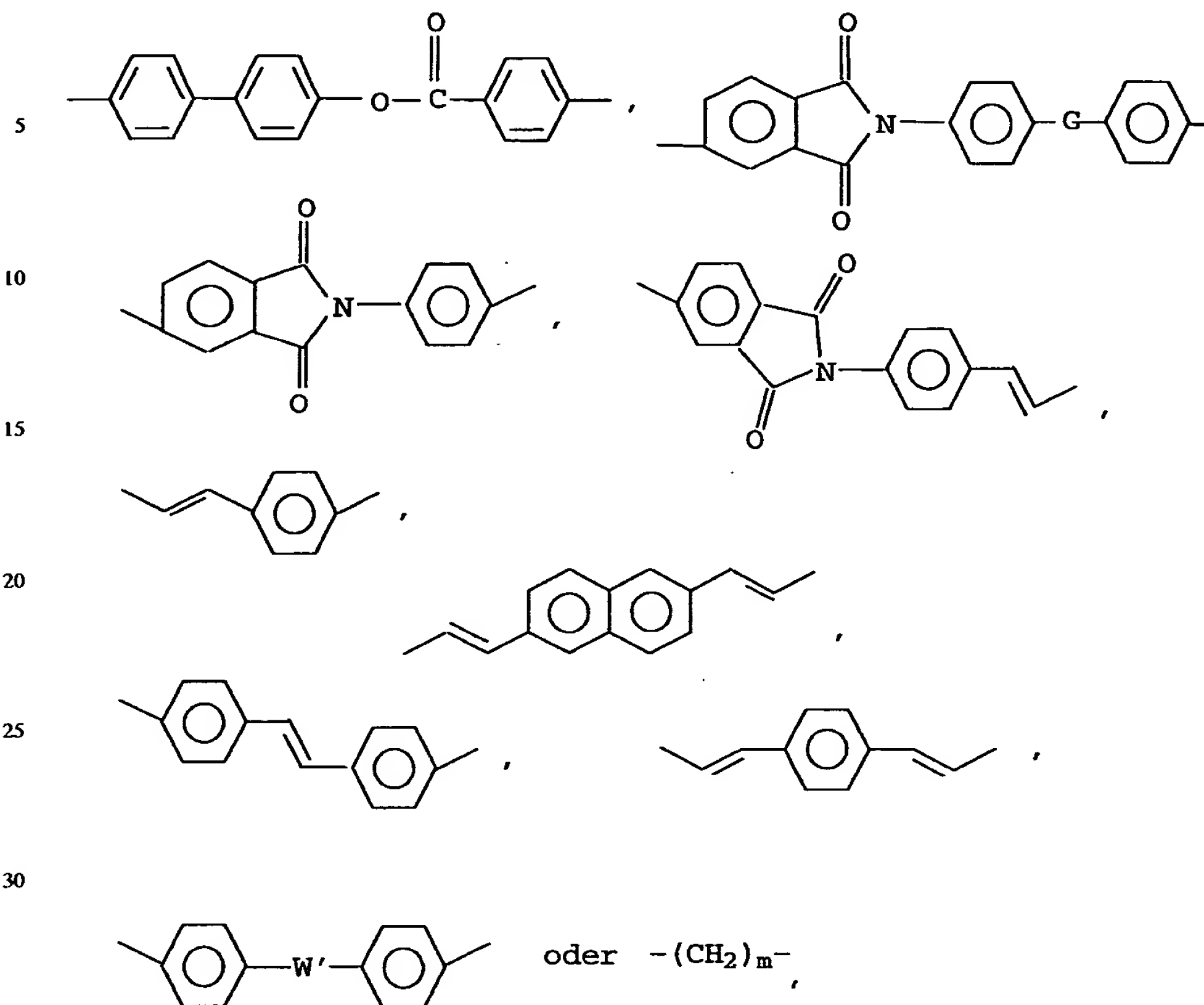
45

50

55

60

65



35 wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter geradkettigem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro, wobei in den obigen Formeln

$W'$  für NR, S, O,  $(CH_2)_gO(CH_2)_h$ ,  $(CH_2)_m$  oder  $O-(CH_2)_m-O$  steht,

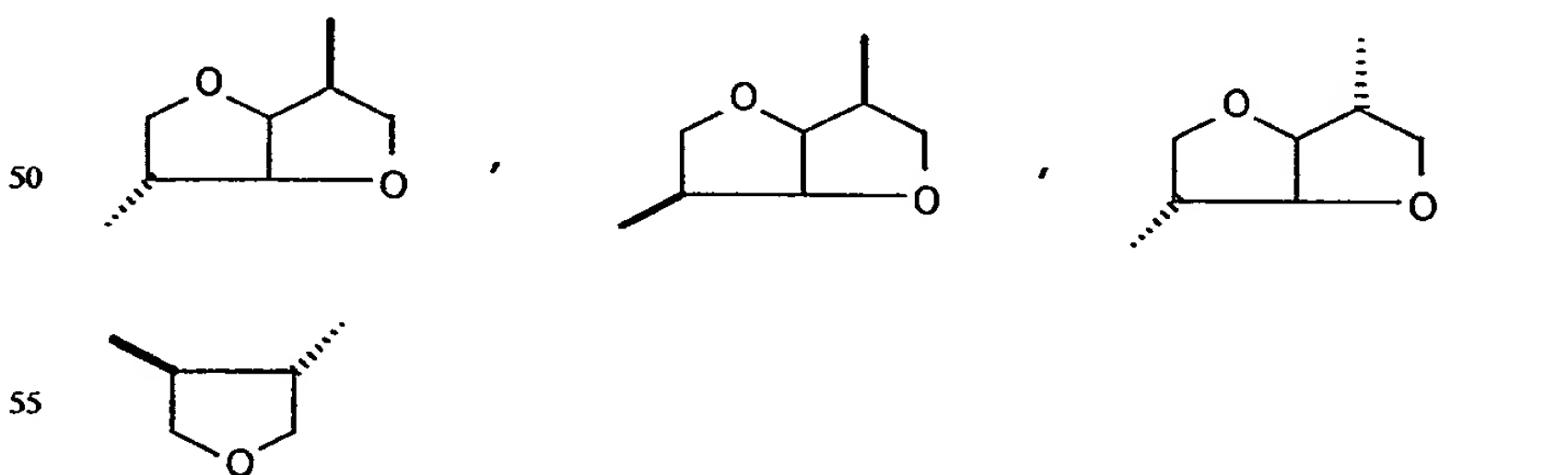
40 G für eine Einfachbindung, O oder S steht,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

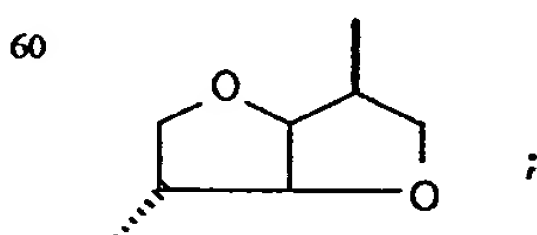
m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und

g und h unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

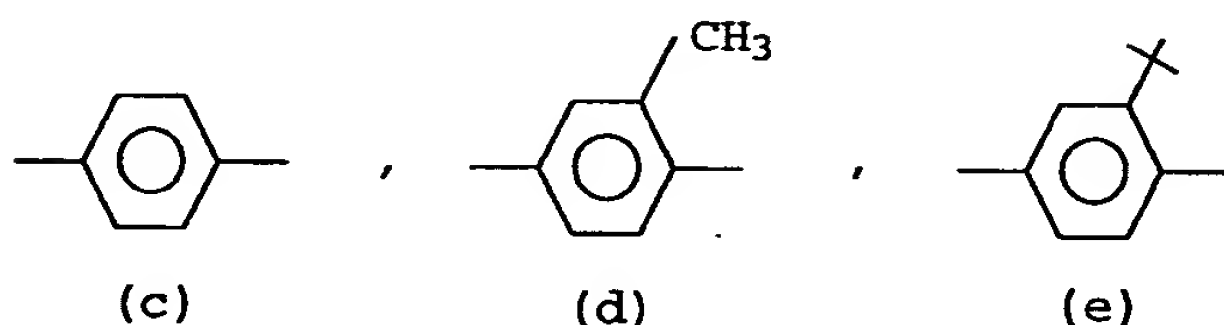
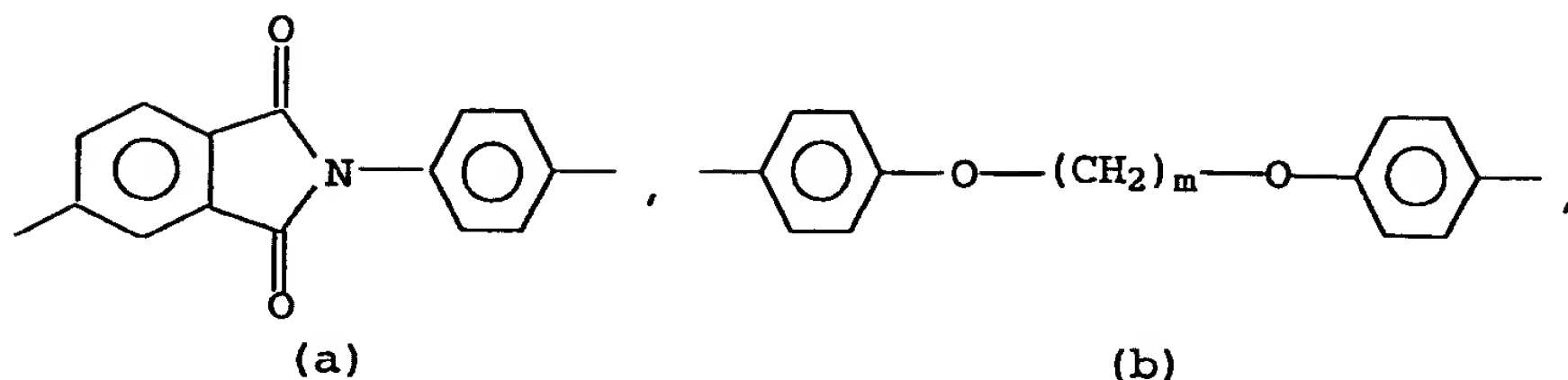
Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Oligomere sind solche, in denen die Gruppen A unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel



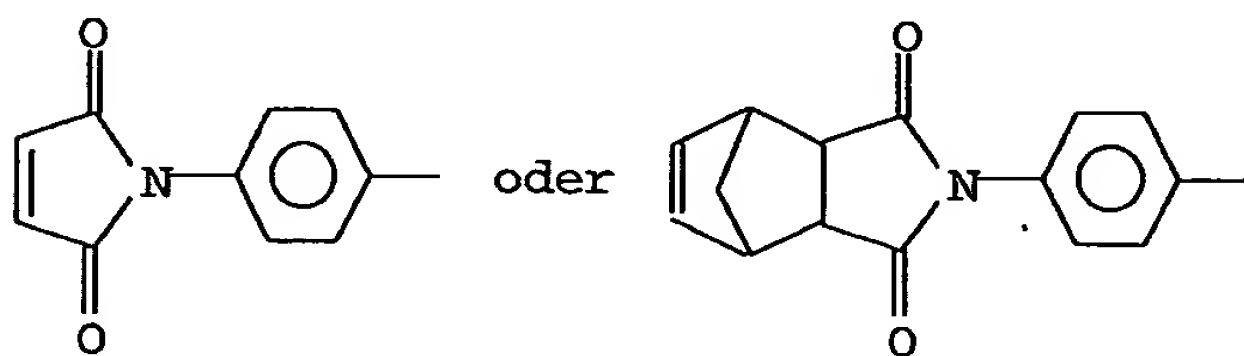
insbesondere



65 die Gruppen B unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel



und  $-(CH_2)_m$ -(f), insbesondere (a), (d) und/oder (e), wobei  $m$  für eine ganze Zahl von 4 bis 12 steht; die Gruppen Y unabhängig voneinander für  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$  stehen, und Z für



steht.

Vorzugsweise steht in den erfindungsgemäßen Oligomeren der Formel I q für 0,1 bis 1, p für 2 und n für 1.

Die erfindungsgemäßen Oligomere enthalten die Gruppen A, B und Z im Molverhältnis A/B/Z von etwa 0,05 bis 2/etwa 1 bis 30/etwa 0,5 bis 5, insbesondere von etwa 0,1 bis 1/etwa 4,5 bis 20/etwa 1,5 bis 2,5 einkondensiert.

Die inhärente Viskosität der cholesterischen Oligomere beträgt etwa 0,1 bis 3 dl/g, insbesondere etwa 0,1 bis 1,5 dl/g, besonders bevorzugt etwa 0,1 bis 0,5 dl/g, gemessen bei 20°C mit  $c = 2$  g/l in Dichlormethan/Trifluoressigsäure (Volumenverhältnis 4/1). Die Glas temperatur (bestimmt mittels DSC) der erfindungsgemäßen Oligomere liegt etwa im Bereich von 80 bis 300°C, insbesondere etwa 90 bis 200°C, besonders bevorzugt etwa 90 bis 140°C.

Durch Erhitzen der erfindungsgemäßen Oligomere, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 200 bis 350°C, insbesondere etwa 250 bis 300°C, können cholesterische polymere Netzwerke erhalten werden, die einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung darstellen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen cholesterischen Oligoester oder Oligocarbonate kann durch verschiedene, dem Fachmann geläufige Kondensationsreaktionen erfolgen, die für Polyester unter anderem aus H.R. Kricheldorf, N. Probst; Macromol. Rapid. Commun., 16, 231 (1995) und N. Probst, H.R. Kricheldorf; High Perform. Polym., 7, 461 (1995) sowie für Polycarbonate aus der DE-A-19631658 bekannt sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligoester wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt, jedoch unterhalb der Vernetzungstemperatur der Reaktanden oder Reaktionsprodukte, im Allgemeinen im Bereich von 120°C bis 250°C, wobei die Temperatur in diesem Bereich auch stufenweise erhöht werden kann. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Oligoester bei niedriger Temperatur, z. B. im Bereich von -10 bis +50°C herzustellen.

Die Reaktionszeit kann in einem weiten Bereich variieren. Im Allgemeinen beträgt sie 1 bis 48 Stunden, insbesondere 1 bis 24 Stunden.

Bei dem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligoester bevorzugten Kondensationsverfahren werden freie Dirole der Formel A-(OH)<sub>2</sub> mit aktivierten Dicarbonsäuren, insbesondere mit Dicarbonsäuredichloriden der Formel B-(COCl)<sub>2</sub> sowie mit Gruppen bzw. Resten der Formel Z-OH und gegebenenfalls mit freien Diolen der Formel B-(OH)<sub>2</sub> in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, insbesondere einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. N,N-Dimethylacetamid, einem Ether, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, einem chlorierten Kohlenwasserstoff, wie Dichlormethan, Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorbenzol oder besonders bevorzugt 1-Chlornaphthalin zur Reaktion gebracht. Die Kettenlänge der erfindungsgemäßen Oligomere ist über die Einsatzmenge der Gruppen bzw. Reste der Formel Z-OH und/oder über den Zeitpunkt ihrer Zugabe einstellbar. Zweckmäßigerweise wird die Kondensation in Anwesenheit einer Base, z. B. Pyridin, N-Methylmorpholin oder einem Trialkylamin, insbesondere Triethylamin als HCl-Akzeptor durchgeführt. Als Reaktionsgefäß geeignet ist beispielsweise ein druckfester Reaktionsbehälter mit Gas-Ein- und Auslaßleitungen. Vorzugsweise wird unter Stickstoff gearbeitet. Der gewonnene Oligoester wird bei erhöhter Temperatur getrocknet, beispielsweise bei etwa 80°C im Vakuum. Gegebenenfalls wird der Oligoester einem Reinigungsschritt durch erneutes Lösen in einem der oben genannten Lösungsmittel und Ausfällen mit Methanol unterzogen. Wenn das Oligomer in dem verwendeten Lösungsmittel löslich ist, wird die organische Phase abgetrennt und der Oligoester daraus in üblicher Weise gewonnen, z. B. durch Aufnehmen in Methanol und Abfiltrieren. Fällt das Oligomer hingegen aus dem Lösungsmittel aus oder kommt es zur Gelbildung, wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls verdünnt, z. B. mit Methanol, und das Oligo-

mer wird abfiltriert.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligocarbonate erfolgt im Allgemeinen bei einer Reaktionstemperatur, die etwa im Bereich von 0°C bis Umgebungstemperatur liegt. Sie kann jedoch auch höher sein, insbesondere um die Reaktion zu vervollständigen. Die Reaktionszeit ist über einen weiten Bereich variabel; sie beträgt im Allgemeinen 10 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 10 Minuten bis 5 Stunden.

Bei dem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligocarbonate bevorzugten Kondensationsverfahren werden Gruppen der Formeln A-(OH)<sub>2</sub> und B-(OH)<sub>2</sub> in einem Amin, vorzugsweise einem tertiären oder aromatischen Amin, beispielsweise Pyridin oder Triethylamin, gelöst. Gruppen bzw. Reste der Formel Z-OH werden in den gleichen Lösungsmitteln, entweder getrennt von den Diolen oder gemeinsam mit ihnen, gelöst. Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen wird in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. einem Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, einem chlorierten Kohlenwasserstoff, wie Dichlormethan, 1,1-2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Diese Lösung wird der die Diole und gegebenenfalls die Gruppen bzw. die Reste der Formel Z-OH enthaltenden Lösung unter Rühren zugegeben. Werden die Gruppen bzw. Reste der Formel Z-OH nicht gemeinsam mit den Diolen gelöst, so wird die Z-OH enthaltende Lösung der laufenden Kondensationsreaktion zugegeben. Die Kettenlänge der erfindungsgemäßen Oligomere ist über die Einsatzmenge der Gruppen bzw. Reste der Formel Z-OH und/oder über den Zeitpunkt der Zugabe einstellbar. Wenn das Oligomer in dem verwendeten Lösungsmittel löslich ist, wird die organische Phase abgetrennt und das Oligocarbonat daraus in üblicher Weise gewonnen, z. B. durch Aufnehmen in Methanol und Abfiltrieren. Fällt das Oligomer hingegen aus dem Lösungsmittel aus oder kommt es zur Gelbildung, wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls verdünnt, z. B. mit Methanol, und das Oligomer abfiltriert. Alternativ zu Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen können auch die chlorierten Kohlensäureester bzw. Kohlensäurediester der zu kondensierenden Alkohole bzw. Diole eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Oligomere enthalten die Gruppen A und B in statistischer Verteilung.

Die erfindungsgemäßen cholesterischen Oligomere sind insbesondere als Oberflächenbeschichtungsmaterial oder zur Herstellung von Pigmenten verwendbar.

Die Herstellung der Pigmente kann in üblicher Weise, durch Auftragen der erfindungsgemäßen cholesterischen Oligomere auf eine Oberfläche mittels eines der gängigen Auftragsverfahren (Rakeln, Gießen, Spritzen etc.), gegebenenfalls Nachorientieren der Oligomerschicht, Vernetzen der Oligomerschicht, Ablösen des orientierten vernetzten Films von der Oberfläche und Vermahlen zu plättchenförmigen Pigmenten erfolgen. Ein- oder mehrschichtige Pigmente, die erfindungsgemäße cholesterische Oligomere oder erfindungsgemäße cholesterische polymere Netzwerke enthalten, sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen cholesterischen polymeren Netzwerke oder die erfindungsgemäßen Pigmente können insbesondere im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörssektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente, wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art sowie zur Herstellung von Farben und Lacken verwendet werden.

Die durch die erfindungsgemäßen cholesterischen polymeren Netzwerke oder Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen, bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen, auch den UV- und den IR-Bereich sowie selbstverständlich den Bereich des sichtbaren Lichtes.

Werden die erfindungsgemäßen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten, andere bargeldlose Zahlungsmittel oder Ausweise aufgebracht (beispielsweise durch bekannte Druckverfahren) oder in sie eingearbeitet, erschwert dies das identische Kopieren, insbesondere das Fälschen dieser Gegenstände erheblich. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen polymeren Netzwerke oder Pigmente zur fälschungserschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen polymeren Netzwerke oder Pigmente zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen und zur Lackierung von Fahrzeugen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, insbesondere Überzugs- oder Beschichtungsmittel, Farben oder Lacke, die erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in der Regel neben den erfindungsgemäßen Pigmenten übliche Verlaufsmittel, Bindemittel sowie eine oder mehrere Substanzen, die ausgewählt ist bzw. sind unter Wasserlacken, beispielsweise in Form von wäßrigen Dispersionen, wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln, wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Fettsäure-modifizierte Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, oder in Form von wasserverdünnbaren Bindemitteln, wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharz-emulsionen, Siliconharz-emulsionen; Pulverlacken, wie beispielsweise Pulverlacken für TRIBO/ES, wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, oder Pulverlacke für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE; lösemittelhaltigen Lacken, beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, selbstvernetzende, gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydhharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydhharze, Safforölalkydhharze, Ricinenalkydhharze, Holzöl-/Leinölalkydhharze, Mischölalkydhharze, harzmodifizierte Alkydharze, Styrol/Vinyltoluol-modifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, Urethan-modifizierte Alkydharze, Silicon-modifizierte Alkydharze, Epoxid-modifizierte Alkydharze, Isophthalsäure-Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P

(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, P-Harze, Peroxid-härtende, ungesättigte Kunstharze, strahlenhärtende Kunstharze, photoinitiatorhaltig, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei; lösemittelfreien Lacken (Bindemittel), wie Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze, sowie Kunstharze – einzeln oder in Kombination –, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobuty- 5 rat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze als Granulate, Pulver oder Gießharz. 10

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse sowie zusätzlich anorganische oder organische Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder in Mischungen in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet und dort gegebenenfalls zusätzlich durch Scherkräfte auslösende Methoden ausgerichtet werden. Geeignete Methoden zur Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente sind beispielsweise Drucken oder Rakeln. 15

Sowohl die Beschichtung von Oberflächen mit erfindungsgemäßen, cholesterischen Oligomeren als auch die Beschichtung von Gebrauchsgegenständen mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann durch übliche Oberflächenbeschichtungsverfahren, wie Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, "Kiss coating", Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Gießbeschichtung, wie in der DE-A-19740181 beschrieben, erfolgen. Weitere geeignete Oberflächenbeschichtungs- 20 verfahren sind die üblichen Druckverfahren (z. B. Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck), die beispielsweise in der WO 96/02597 beschrieben werden, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Die physikalischen Eigenschaften der in den Beispielen beschriebenen Verbindungen sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben. 25

### Beispiele

Die in Schema 1 dargestellten Monomere wurden in den in Schema 2 angegebenen Einsatzmengen in 20 ml 1-Chlor-naphthalin gelöst und in einen zylindrischen Glasreaktor gegeben, der mit mechanischem Rührer sowie Gas-Ein- und - 30 auslaß versehen war. Das Reaktionsgefäß wurde in ein auf 120°C vorgeheiztes Ölbad gegeben und die Temperatur wurde schnell auf 200°C erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei 200°C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in Dichlormethan/Trifluoressigsäure (Volumenverhältnis 4 : 1) gelöst, in Methanol ausgefällt und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Auf diese Weise wurden 16 cholesterische Oligoester hergestellt, die in der anisotropen Phase thermisch vernetzbar 35 waren.

40

45

50

55

60

65



## Schema 1

Strukturformeln der eingesetzten Monomere (Me steht für Methyl)

5

10

15

20

25

30

35

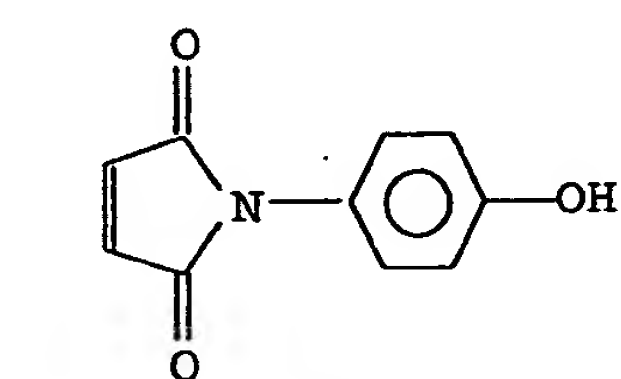
40

45

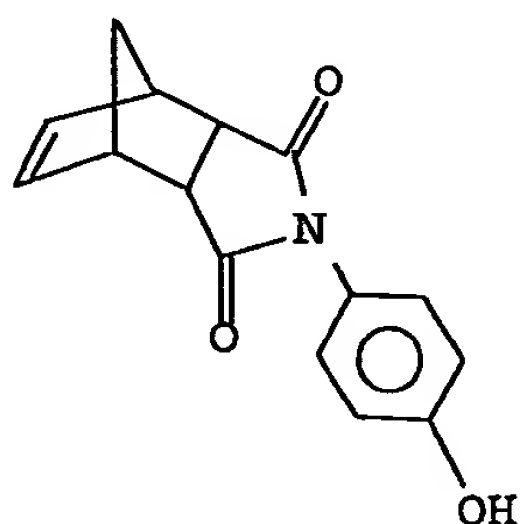
50

55

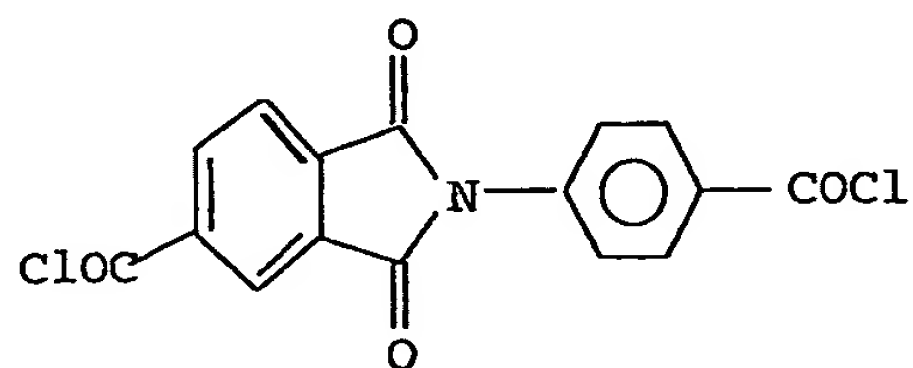
60



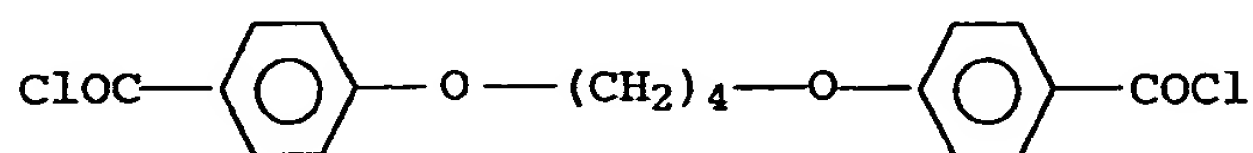
(M)



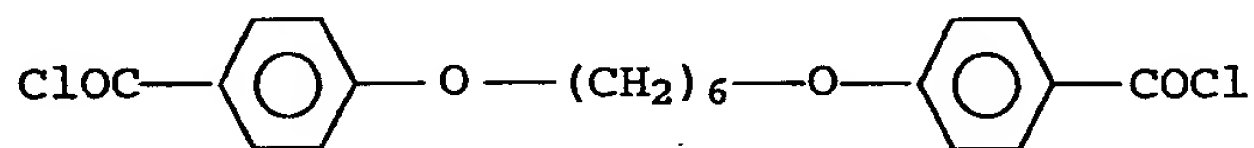
(N)



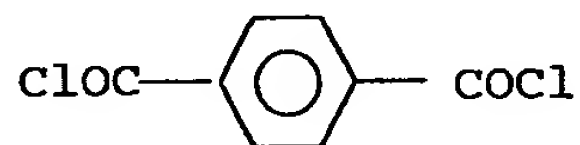
(C)



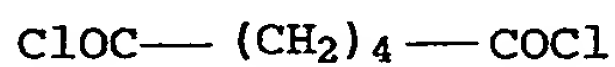
(O)



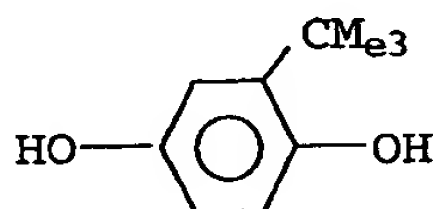
(E)



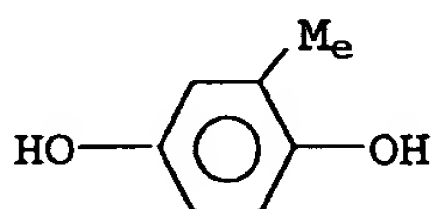
(H)



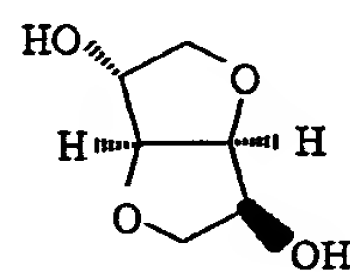
(J)



(K)



(L)



(X)

## Schema 2

Einsatzmengen (in mmol) der eingesetzten Monomere

- Oligomer 1: 10 M + 40 C + 15 E + 45 K + 5 X  
 Oligomer 2: 10 M + 20 C + 10 E + 25 K + 2,5 X  
 Oligomer 3: 10 M + 20 C + 10 E + 23,75 K + 1,25 X  
 Oligomer 4: 10 M + 10 C + 5 E + 9,375 K + 0,625 X  
 Oligomer 5: 10 M + 20 C + 10 O + 23,75 K + 1,25 X

# DE 197 49 123 A 1

Oligomer 6: 10 M + 10 C + 5 O + 9,375 K + 0,625 X  
 Oligomer 7: 10 M + 20 C + 20 H + 32,5 K + 2,5 X  
 Oligomer 8: 10 M + 10 C + 10 H + 14,375 K + 0,625 X  
 Oligomer 9: 10 M + 20 C + 10 O + 23,75 L + 1,25 X  
 Oligomer 10: 10 M + 10 C + 5 O + 9,375 L + 0,625 X  
 Oligomer 11: 10 M + 20 C + 10 J + 23,75 K + 1,25 X  
 Oligomer 12: 10 M + 10 C + 5 J + 9,375 K + 0,625 X  
 Oligomer 13: 10 N + 20 C + 10 O + 23,75 L + 1,25 X  
 Oligomer 14: 10 N + 10 C + 5 O + 9,375 L + 0,625 X  
 Oligomer 15: 10 N + 20 C + 20 H + 32,5 L + 2,5 X  
 Oligomer 16: 10 N + 10 C + 10 H + 14,375 L + 0,625 X

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Ausbeuten und Eigenschaften von Oligo(ester-imiden) mit Maleimid-Endgruppen

Oligomer Nr.	Ausbeute (%)	$\eta_{inh. a)}$	$T_g^b)$	$T_i^c)$	Textur	Vernetzung
1	93	0,15	130	310-325	cholesterisch	in der LC-Phase bei 250 °C nach 1 h
2	96	0,15	126	360-370	GJ blau 190-230 °C,	in der chol. Phase bei 250 °C (30 min)
3	97	0,14	125	350-370	GJ blau/grün 190-230 °C, dann chol.	in der chol. Phase bei 250 °C (30 min)
4	95	0,10	101	380-390	chol. bei 180 °C	in der chol. Phase bei 250 °C (20 min)
5	98	0,17	121	>400	GJ orange/gelb 200-260 °C	in der GJ-Textur bei 250 °C (30 min)
6	96	0,14	115	>400	chol. bei 190 °C	in der chol. Phase bei 250 °C (15 min)
7	98	0,20	118	>400	GJ blau 190-270 °C	in der GJ-Textur bei 250 °C (30 min)
8	97	0,11	118	>400	GJ gelb/grün 200-260 °C	in der GJ-Textur bei 250 °C (15 min)

a) gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/l in  $CH_2Cl_2$ /Trifluoressigsäure (Volumenverhältnis 4:1)

b) DSC-Messung, Heizrate 20 °C/min

c) optisches Mikroskop, Heizrate 10 °C/min

Tabelle 2: Ausbeuten und Eigenschaften von Oligoestern mit Maleimid-Endgruppen

Oligomer Nr.	Ausbeute (%)	$\eta_{inh.}^a)$	$T_g^b)$	$T_m^b)$	$T_i^c)$	Textur	Vernetzung
9	96	0,18	107	158	>400	GJ blau bei 260 °C	in der GJ-Textur bei 250 °C (10 min)
10	95	0,17	106	154	>400	GJ grün/gelb bei 230 - 320 °C,	in der GJ-Textur bei 250 °C (30 min), bei 300 °C (5 min)
11	94	0,13	109	--	300-310	GJ blau nach Scherung, ansonsten chol.	in der chol. Phase bei 250 °C (30 min)
12	96	0,17	129	--	290-300	chol. bei 200 °C	in der chol. Phase bei 250 °C (15 min)

a) gemessen bei 20 °C mit c = 2 g/l in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Trifluoressigsäure (Volumenverhältnis 4:1)

b) DSC-Messung, Heizrate 20 °C/min

c) optisches Mikroskop, Heizrate 10 °C/min

Tabelle 3: Ausbeuten und Eigenschaften von Oligoestern mit Norbornendicarbonsäureimid-Endgruppen

Oligomer Nr.	Ausbeute (%)	$\eta_{inh. a)}$	$T_g^{b)}$	$T_i^{c)}$	Textur	Vernetzung
13	98	0,20	107	>400	GJ gelb bei 220 °C	in der GJ-Textur bei 300 °C (5 min)
14	97	0,14	95	>400	GJ orange/rot bei 230 °C	in der GJ-Textur bei 300 °C (5 min)
15	98	0,17	130	>400	GJ hellblau bei 220 °C	in der GJ-Textur bei 300 °C (5 min)
16	96	0,19	130	>400	GJ orange bei 220 °C	in der GJ-Textur bei 300 °C (5 min)

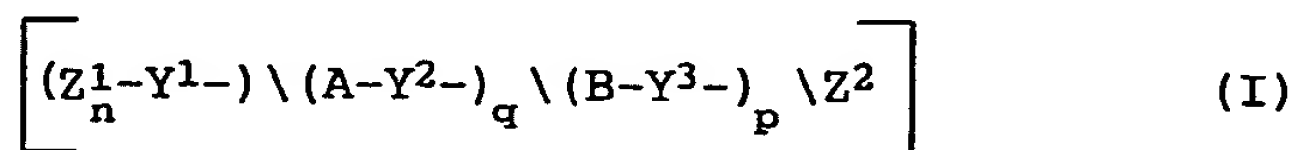
a) gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/l in  $CH_2Cl_2$ /Trifluoressigsäure (Volumenverhältnis 4:1)

b) DSC-Messung, Heizrate 20 °C/min

c) optisches Mikroskop, Heizrate 10 °C/min



## 1. Cholesterische Oligomere der Formel I



worin

n im Mittel für einen Wert von 0 bis 1 steht,

q im Mittel für einen Wert von 0,1 bis 2 steht,

p im Mittel für einen Wert von 1 bis 20 steht,

A für eine chirale Gruppe steht,

B für eine mesogene Gruppe steht,

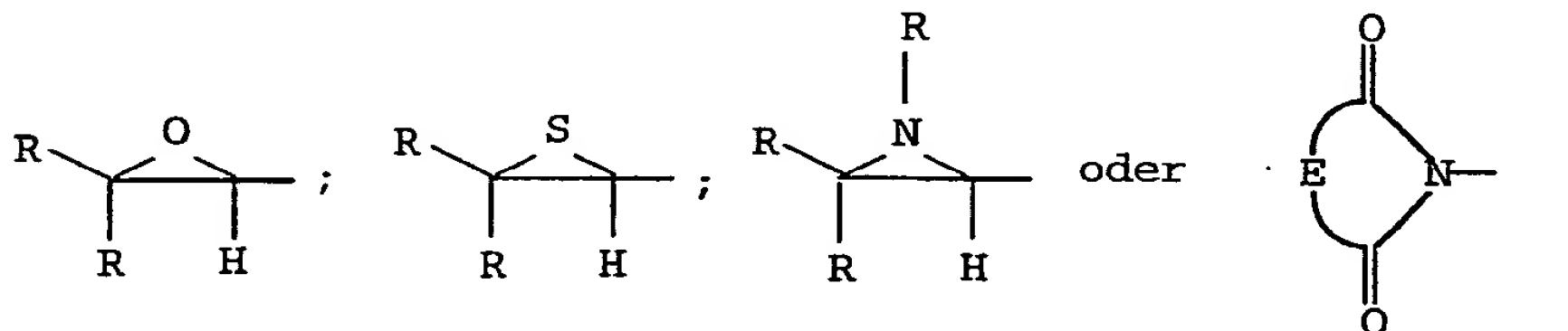
Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,wobei die q-Einheiten (A-Y<sup>2</sup>-) und die p-Einheiten (B-Y<sup>3</sup>-) in beliebiger Reihenfolge vorliegen, die q-Gruppen A gleich oder verschieden sind und die p-Gruppen B ebenfalls gleich oder verschieden sind, undZ<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel W-Q- stehen,

worin

Q für eine chemische Bindung oder einen ein- oder mehrfach substituierten Alkylen- oder Arylen-Spacer steht; und

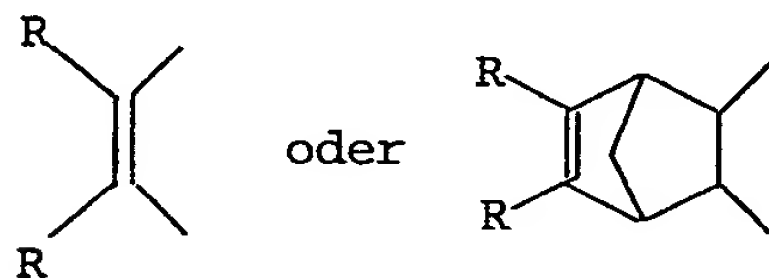
W für eine vernetzbare heterocyclische Gruppe steht.

2. Cholesterische Oligomere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß W ausgewählt ist unter Resten der Formel



worin E für eine vernetzbare Alkenylen-Gruppe steht, und die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten.

3. Cholesterische Oligomere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß E für



steht, worin die Reste R die oben angegebene Bedeutung besitzen.

4. Cholesterische Oligomere nach Anspruch 3, wobei die Gruppen A ausgewählt sind unter chiralen Gruppen, die sich von aliphatischen Ethern oder Thioethern; araliphatischen Ethern oder Thioethern; Aminosäuren, insbesondere L-Prolin; Prolinol; Kampfersäure oder Lithocholsäure; Harzsäuren, insbesondere Abietin- und Dehydroabietinsäure; Zuckern, insbesondere Pentosen und Hexosen; Binaphthyl- oder Biphenylderivaten oder von optisch aktiven Glykolen oder Diolen ableiten;

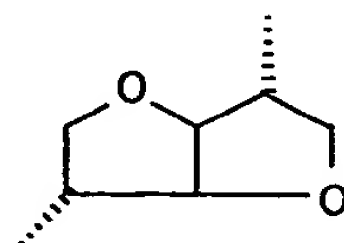
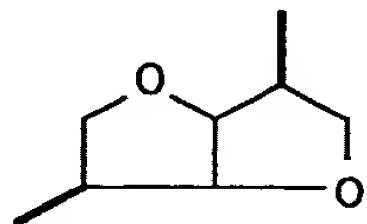
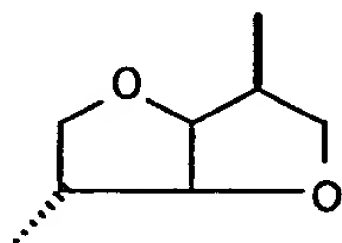
die Gruppen B ausgewählt sind unter gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, hydroxy- oder nitrosubstituierten, linear aliphatischen, isocycloaliphatischen, heterocycloaliphatischen, isoaromatischen oder heteroaromatischen Gruppen oder unter Verbindungen, die 2 bis 4 solcher Gruppen, verknüpft durch chemische Bindungen oder über Brückenglieder, wie Sauerstoff, Schwefel, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-N(R)- oder -N(R)-CO- enthalten und

W die oben angegebene Bedeutung besitzt; und

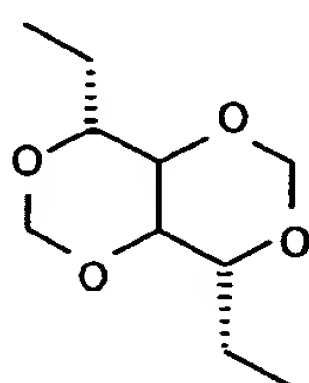
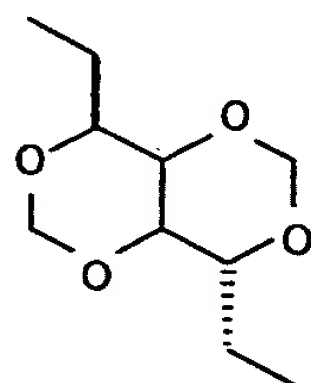
Q für eine chemische Bindung oder einen gegebenenfalls mit einem oder mehreren unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro ausgewählten Gruppen substituierten Arylenrest, insbesondere einen Phenylen- oder Naphthylenrest, steht.

5. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gruppen A unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel

5

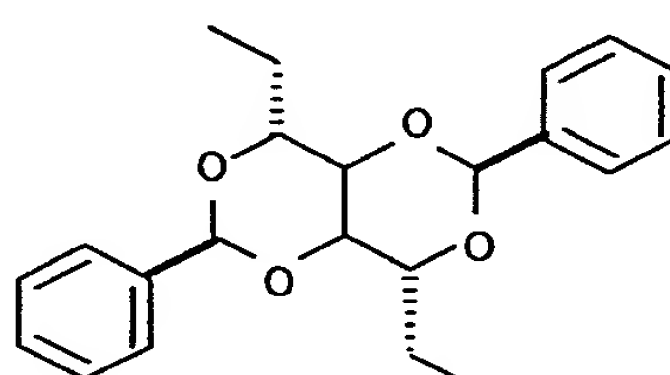
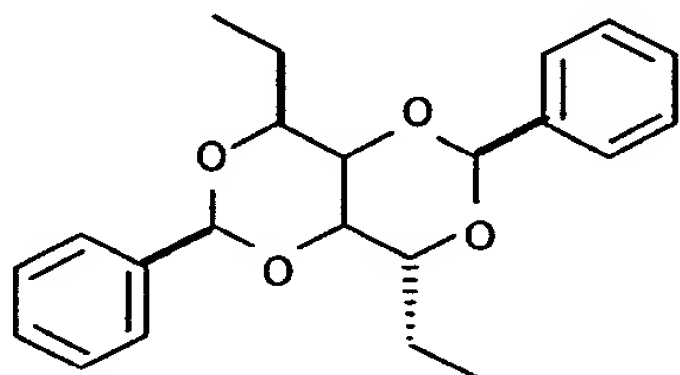


10



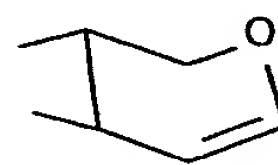
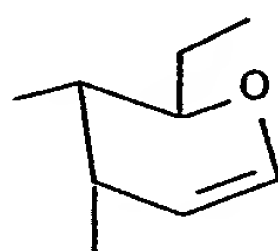
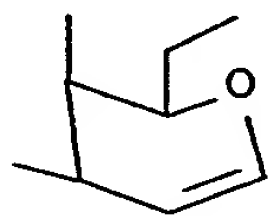
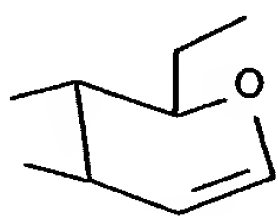
15

20

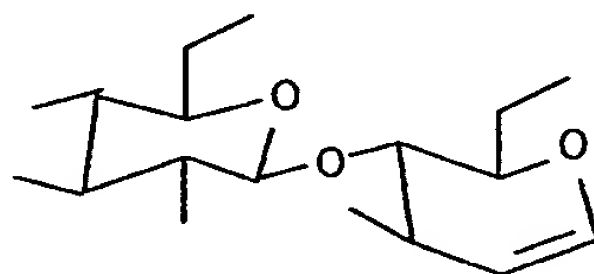
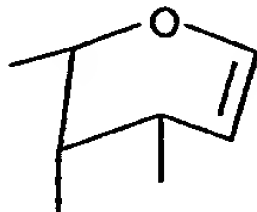
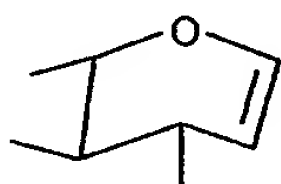


25

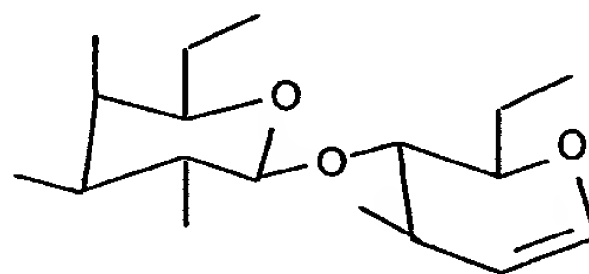
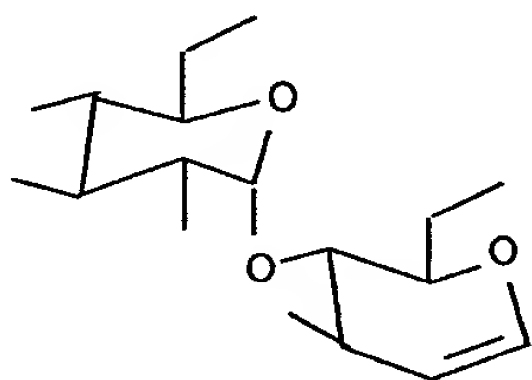
30



35



40



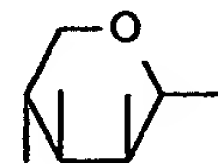
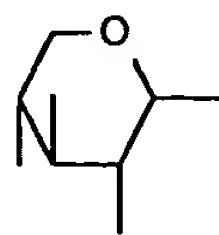
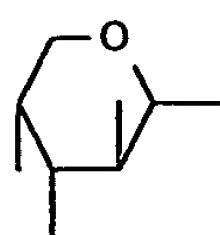
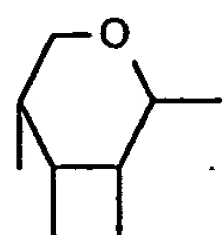
45

50

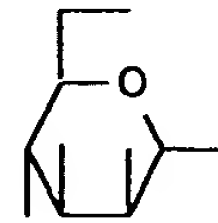
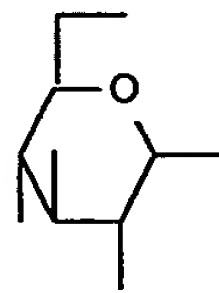
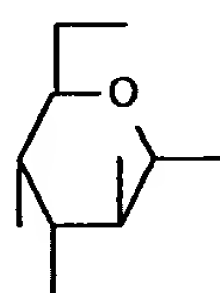
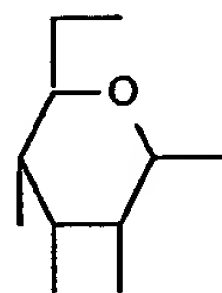
55

60

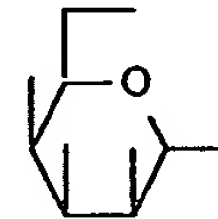
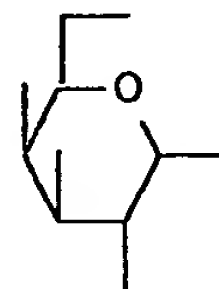
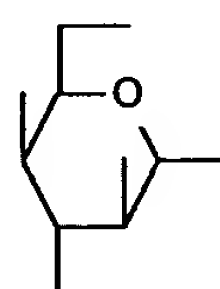
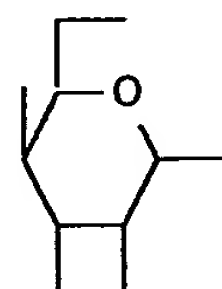
65



5

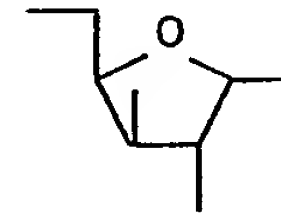
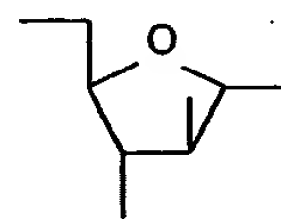
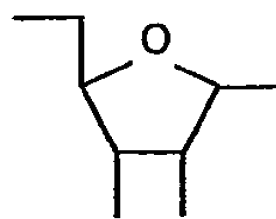
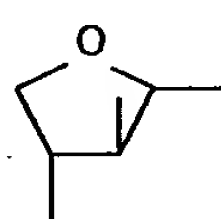
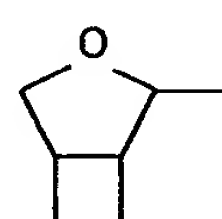


10



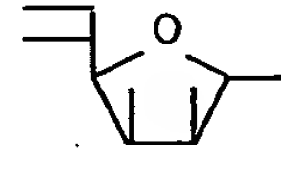
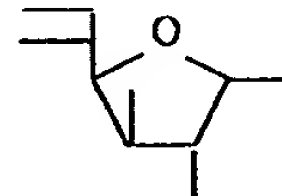
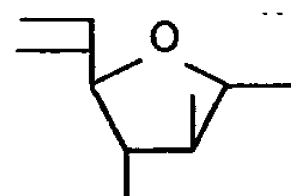
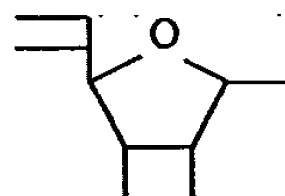
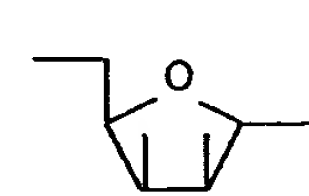
15

20

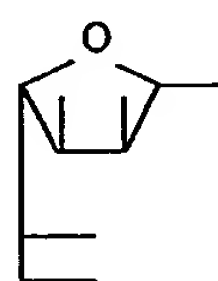
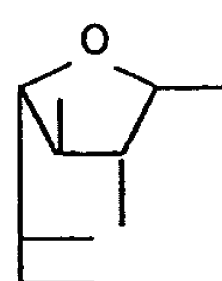
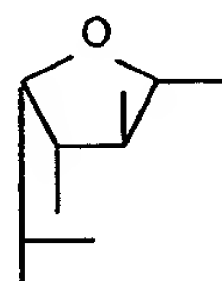
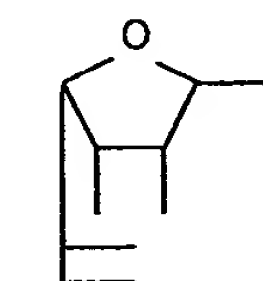


25

30

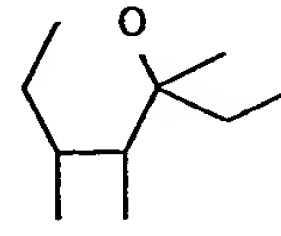
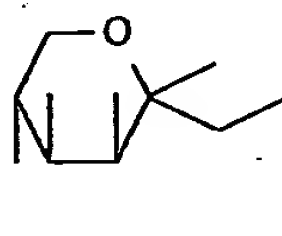
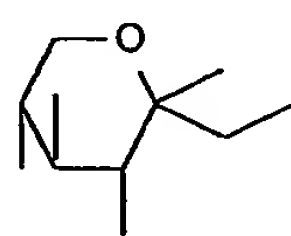
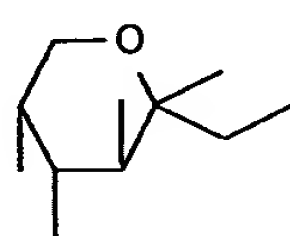
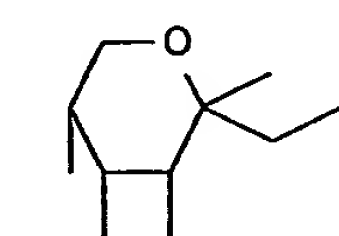


35

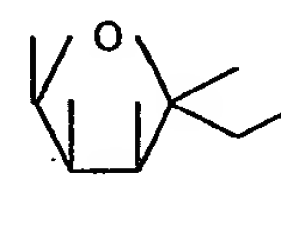
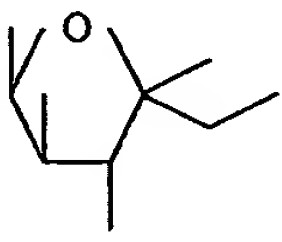
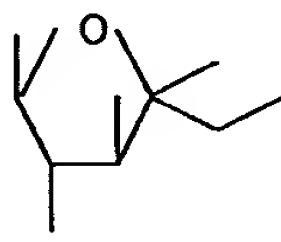
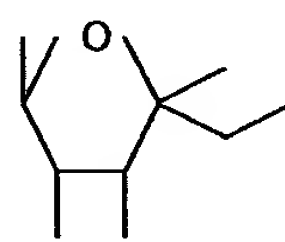
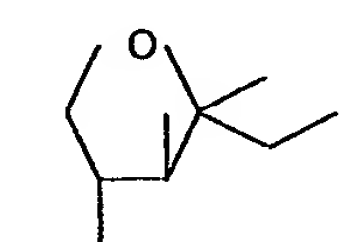


40

45



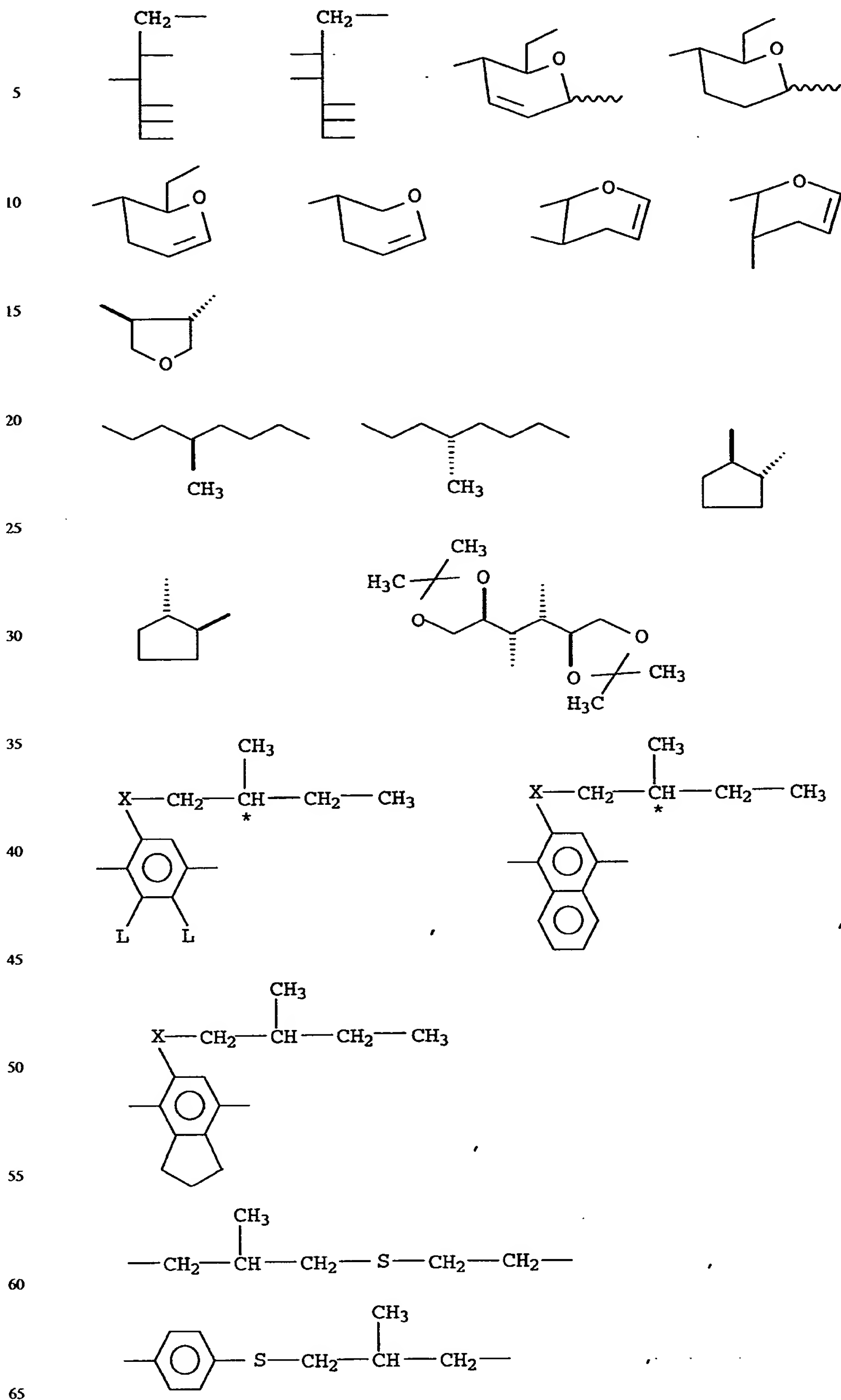
50

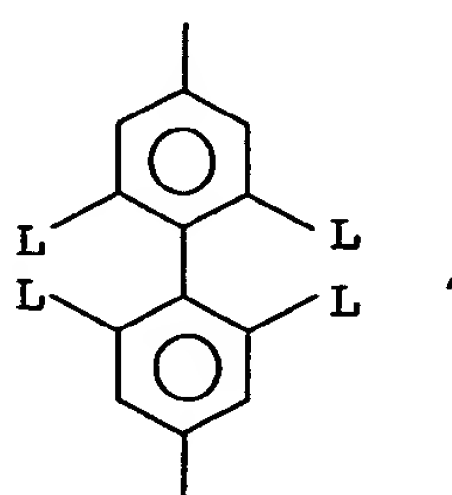
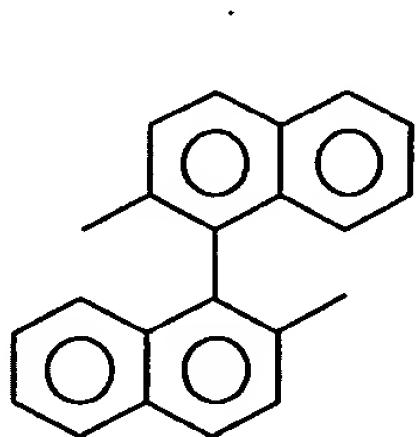


55

60

65





5

10

wobei in den obigen Formeln

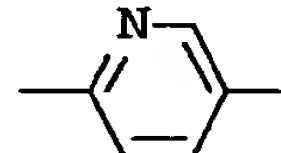
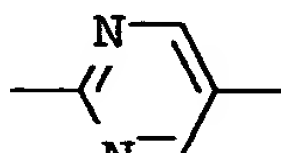
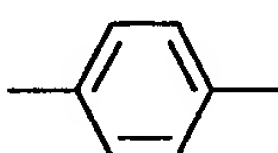
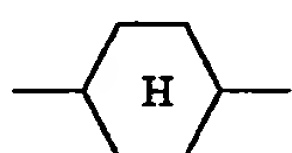
L für H, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Wasserstoff bedeutet und

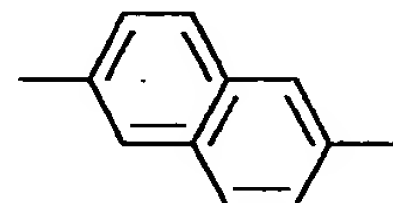
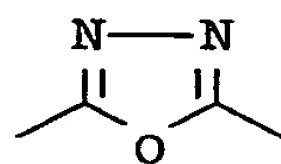
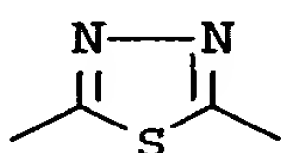
X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht.

15

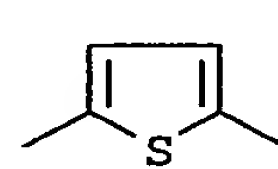
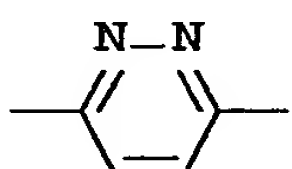
6. Cholesterische Oligomere nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Gruppen B unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel



20

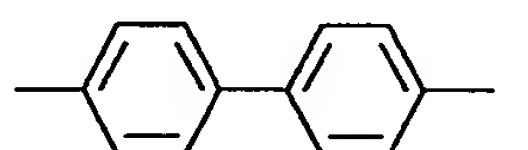
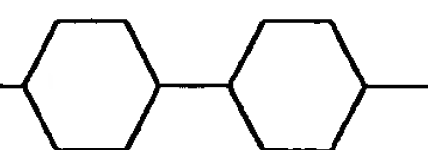
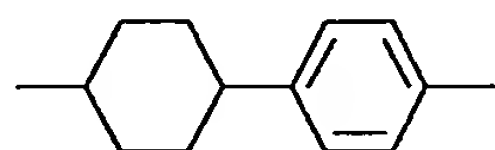


25

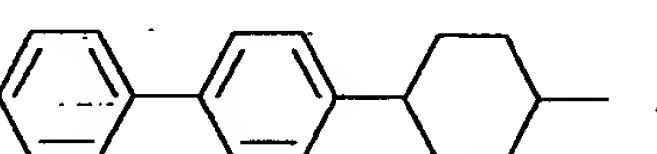
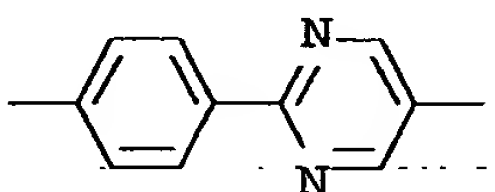


30

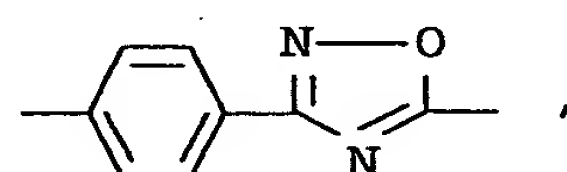
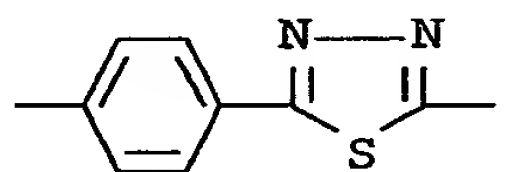
35



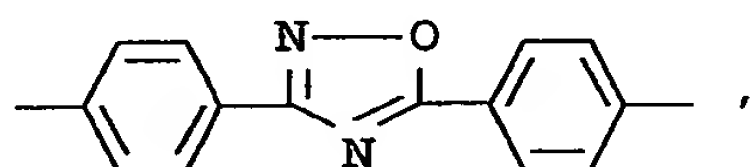
40



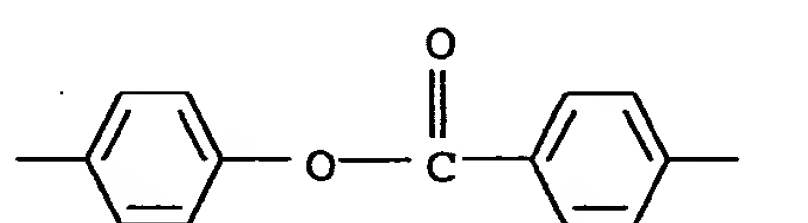
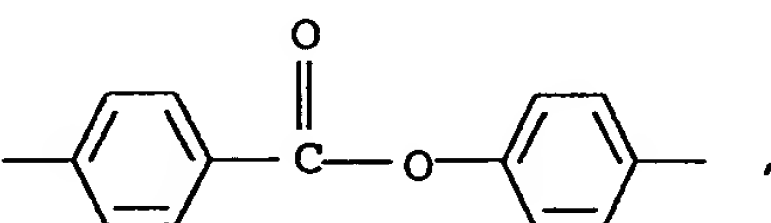
45



50



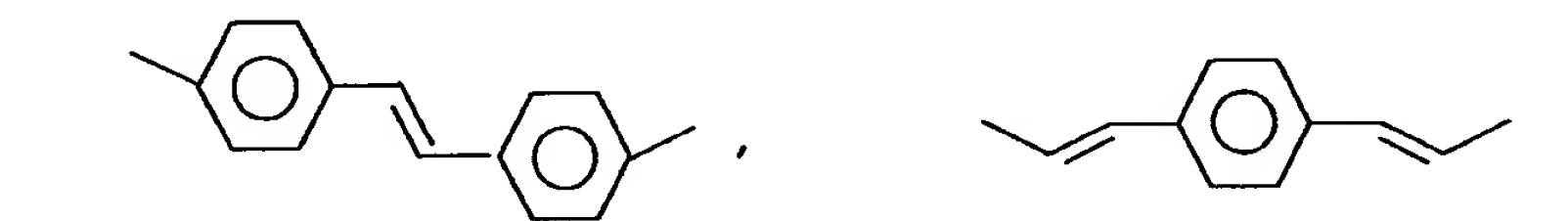
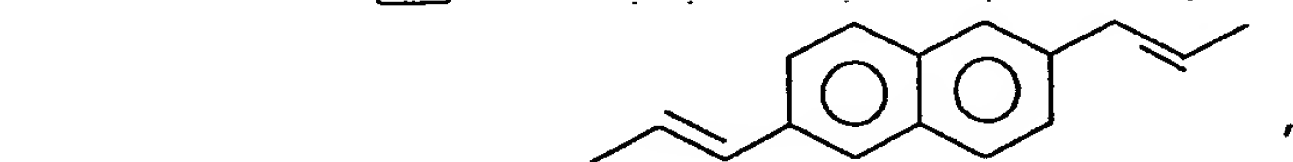
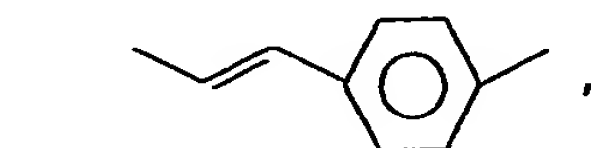
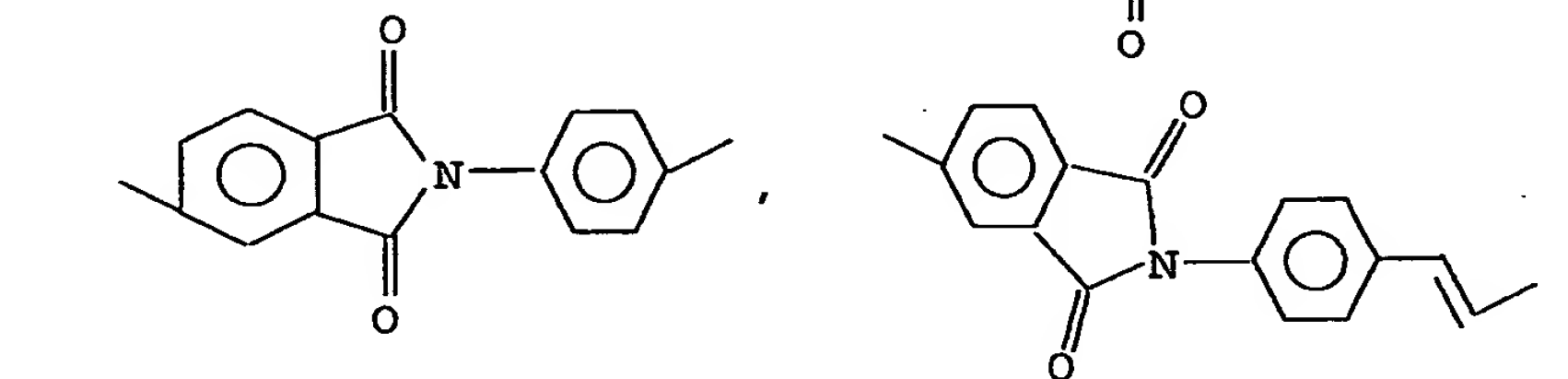
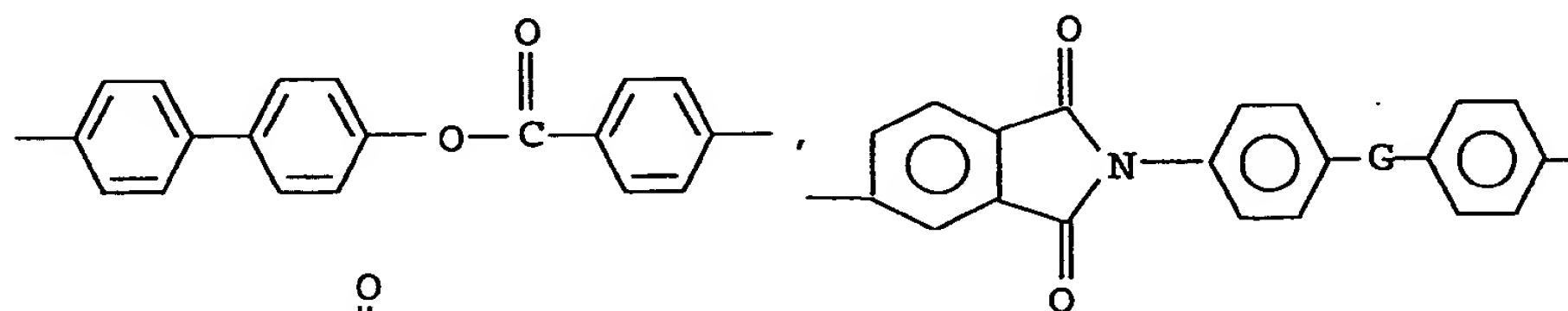
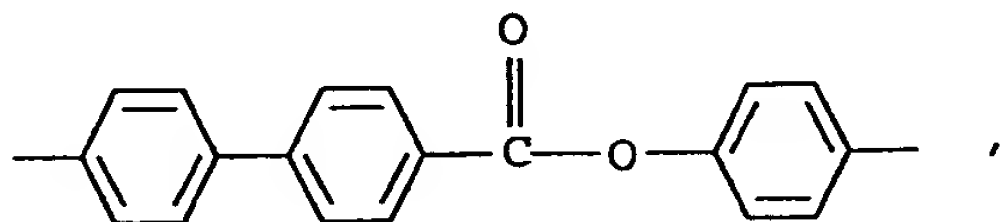
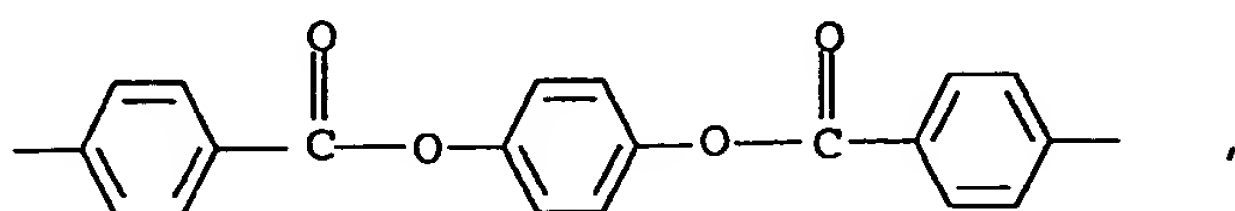
55



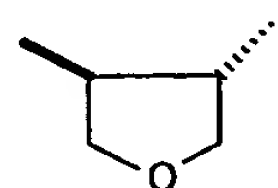
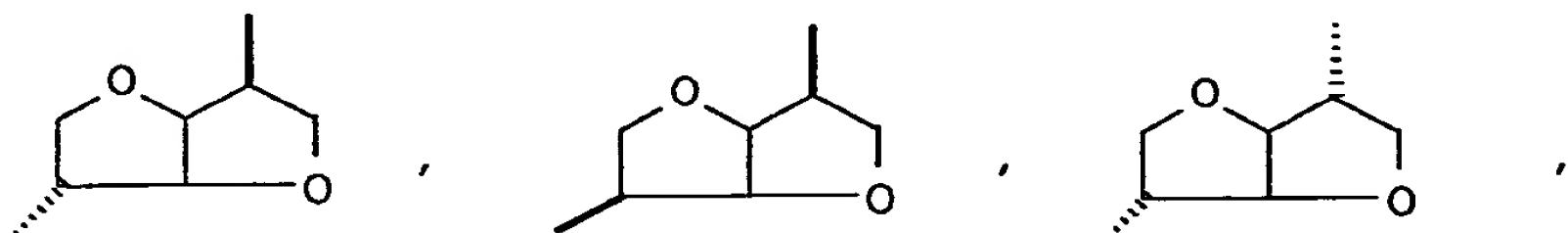
60

65

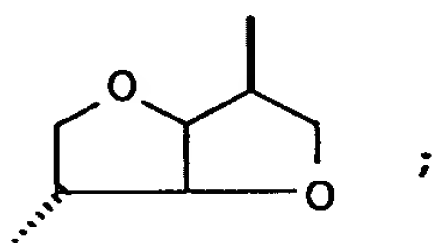




45 wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter geradkettigem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro, wobei in den obigen Formeln  
 50 W' für NR, S, O, (CH<sub>2</sub>)O(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> oder O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O steht,  
 G für eine Einfachbindung, O oder S steht,  
 R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,  
 m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und  
 g und h unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.  
 7. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  
 55 die Gruppen A unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel

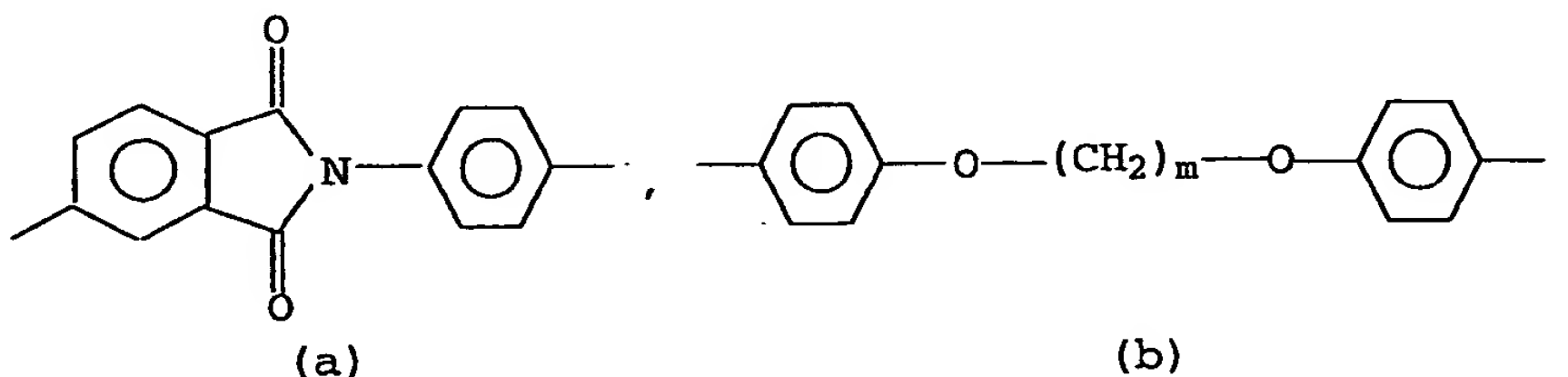


insbesondere



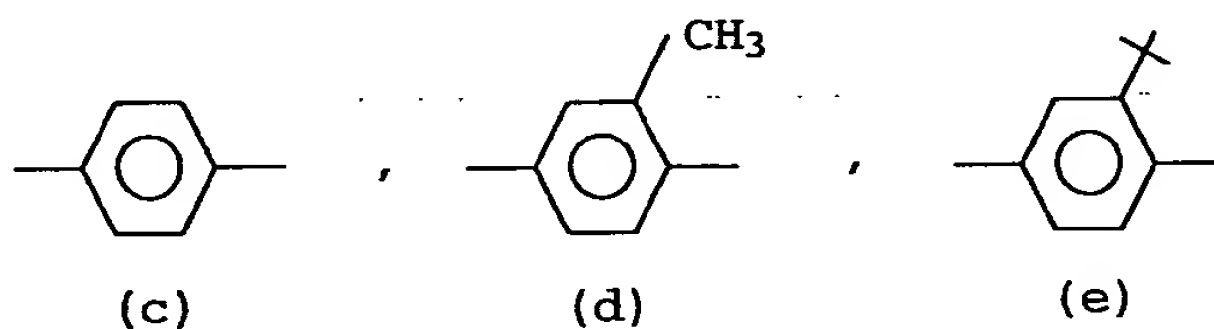
5

die Gruppen B unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formel



10

15

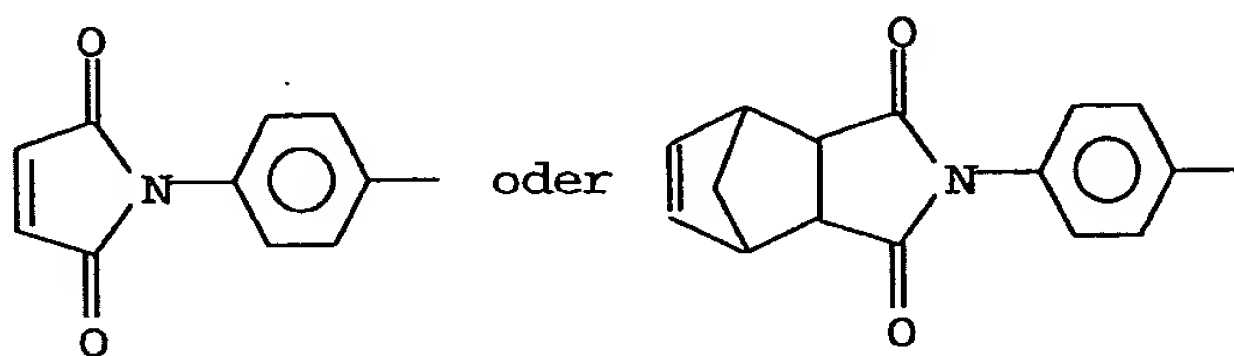


20

25

und  $-(CH_2)_m$ -(f), insbesondere (a), (d) und/oder (e), wobei  
m für eine ganze Zahl von 4 bis 12 steht;  
die Gruppen Y unabhängig voneinander für  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$  stehen, und  
Z für

30



35

steht.

40

8. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei

q für 0,1 bis 1 steht,

p für 2 steht und

n für 1 steht.

9. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die die Gruppen A und B und Z im Mol-  
verhältnis A/B/Z, von etwa 0,05 bis 2/etwa 1 bis 30/0,5 bis 5, insbesondere von etwa 0,1 bis 1/etwa 4,5 bis 20/etwa  
1,5 bis 2,5 einkondensiert enthalten.

45

10. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, deren inhärente Viskosität etwa 0,1 bis  
3 dl/g, insbesondere 0,1 bis 1,5 dl/g, besonders bevorzugt etwa 0,1 bis 0,5 dl/g, gemessen bei 20°C, beträgt.

11. Cholesterische Oligomere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, deren Glas temperatur im Bereich von  
etwa 80 bis 300°C, insbesondere 90 bis 200°C, besonders bevorzugt etwa 90 bis 140°C liegt.

50

12. Cholesterisches polymeres Netzwerk, erhältlich durch Erhitzen der cholesterischen Oligomere nach einem der  
vorhergehenden Ansprüche.

13. Cholesterisches polymeres Netzwerk nach Anspruch 12, erhältlich durch Erhitzen bei einer Temperatur von  
etwa 200 bis 350°C, insbesondere etwa 250 bis 300°C.

55

14. Verfahren zur Herstellung cholesterischer Oligoester nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeich-  
net, daß man freie Diole der Formel A-(OH)<sub>2</sub> mit aktivierten Dicarbonsäuren, insbesondere mit Dicarbonsäuredi-  
chloriden der Formel B-(COCl)<sub>2</sub> und Gruppen bzw. Resten der Formel Z-OH sowie gegebenenfalls mit freien Dio-  
len der Formel B-(OH)<sub>2</sub> in einem inerten Lösungsmittel, insbesondere in einem inerten aromatischen Lösungsmit-  
tel, besonders bevorzugt 1-Chlornaphthalin, umsetzt.

60

15. Verfahren zur Herstellung cholesterischer Oligocarbonate nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man freie Diole der Formeln A-(OH)<sub>2</sub> und B-(OH)<sub>2</sub> sowie Gruppen bzw. Reste der Formel Z-OH mit  
Phosgen oder insbesondere Diphosgen kondensiert.

16. Verwendung der cholesterischen Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Oberflächenbeschichtungs-  
material oder zur Herstellung von Pigmenten.

65

17. Ein- oder mehrschichtige Pigmente, enthaltend cholesterische Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
oder cholesterische polymere Netzwerke nach Anspruch 12 oder 13.

18. Verwendung von cholesterischen polymeren Netzwerken nach Anspruch 12 oder 13, oder von Pigmenten nach

Anspruch 17, im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente, wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor, bei Druck-  
erzeugnissen aller Art, zur Herstellung von Farben und Lacken, zur fälschungser schwerenden Bearbeitung von Ge-  
genständen sowie zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.

19. Zusammensetzungen, enthaltend wenigstens ein Pigment nach Anspruch 17.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65